

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITE DE NANCY
FACULTE DES SCIENCES

THESES

PRESENTEES A LA FACULTE DES
SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE
NANCY POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR BERNARD ROQUES
INGENIEUR E. N. S. I. C.

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA SILICIURATION DU MOLYBDENE

LES MESURES DE CONDUCTIVITE
EN TANT QUE METHODES D'ETUDE DES OXYDES

SOUTENUES LE 26 MRS 1965 1965, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

M. J. AUBRY Président

M. R. GIBERT

M. R. FAIVRE Examineurs

M. P. LE GOFF

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITE DE NANCY
FACULTE DES SCIENCES

THESES

PRESENTEES A LA FACULTE DES
SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE
NANCY POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR BERNARD ROQUES
INGENIEUR E. N. S. I. C.

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA SILICIURATION DU MOLYBDENE

LES MESURES DE CONDUCTIVITE
EN TANT QUE METHODES D'ETUDE DES OXYDES

SOUTENUES LE

1965, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

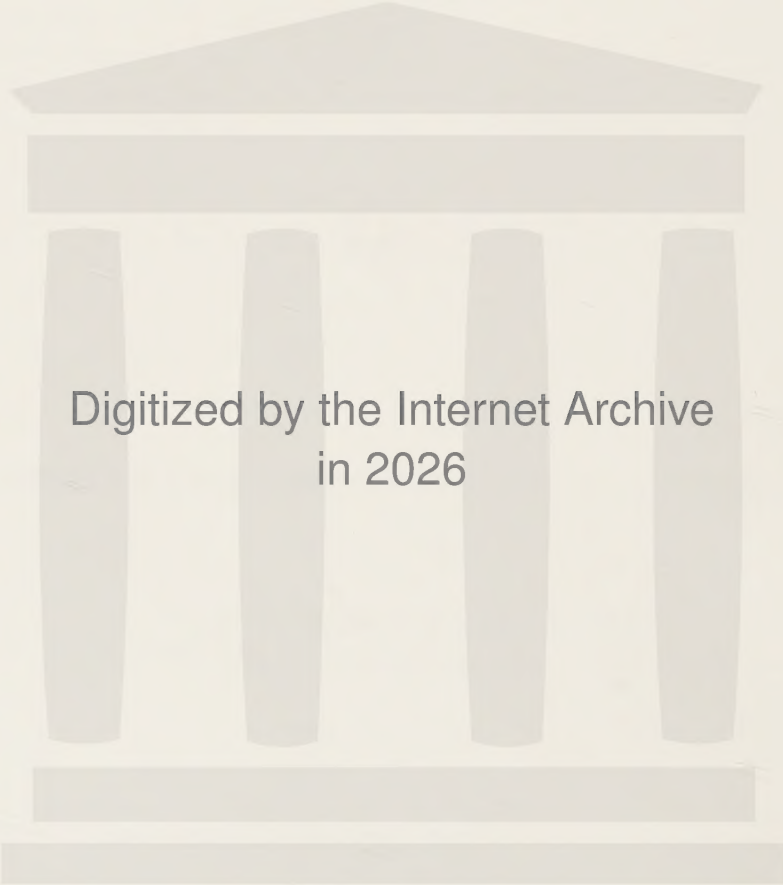
M. J. AUBRY Président

M. R. GIBERT

M. R. FAIVRE Examineurs

M. P. LE GOFF





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555802_0025

UNIVERSITE DE NANCY - FACULTE DES SCIENCES

Doyen: M.AUBRY

Assesseur: M.GAY

Doyens honoraires:MM.CORNUBERT - DELSARTE- URION - ROUBAULT.

Professeurs honoraires:MM.CROZE-RAYBAUD-LAFFITTE-LERAY-JOLY-LAPORTE-EICHHORN-CAPELLE-GODEMENT-DUBREIL-L.SCHWARTZ-DIEUDONNE-de MALLEMANN-LONGCHAMBON-LETORT-DODE-GAUTHIER-GOUDET-OLMER-CORNUBERT-CHAPELLE-GUERIN-CHEVALLIER-WAHL.

Maîtres de conférences honoraires: LIENHART-PIERRET

MM.

PROFESSEURS

URION	Chimie biologique	GAYET	Physiologie
DELSARTE	Analyse supérieure	MANGENOT	Phytophathologie
ROUBAULT	Géologie	MALAPRADE	Chimie
VEILLET	Biologie animale	HADNI	Physique
BARRIOL	Chimie théorique	BONVALET	Mécanique physique
BIZETTE	Physique	KERN	Minéralogie
GUILLIEN	Electronique	BASTICK	Chimie
GIBERT	Chimie physique	DUCHAUFOR	Pédologie
LEGRAS	Mécanique rationnelle	NEEL	Chimie ind.Organique
BOLFA	Minéralogie	GARNIER	Agronomie
NICLAUSE	Chimie	WEPPE	Minéralog.appliquée
FAIVRE	Physique appliquée	BERNARD	Géologie appliquée
AUBRY	Chimie minérale	CHAMPIER	Physique
DUVAL	Chimie	REGNIER	Physico-Chimie
COPPENS	Radiogéologie	GAY	Chimie biologique
FRUHLING	Physique	WERNER	Botanique
SUHNER	Physiq.expérimentale	CONDE	Zoologie
HILLY	Géologie	STEPHAN	Zoologie
LE GOFF	Génie chimique	EYMARD	Cal.Dif.et Int.
CHAPON	Chimie biologique	LEVISALLES	Chimie Organique
HEROLD	Chimie industrielle	N.	Botanique
SCHWARTZ	Exploit.minière	N.	Physique
		N.	M.M.P.

MM.

MAITRES DE CONFERENCES ET PROFESSEURS SANS CHAIRE

GOSSE	Mécanique physique	MARI	Chimie I.S.I.N.
ROCCI	Géologie	LAFON	Physique I.S.I.N.
VUILLAUME	Psychophysiologie	FELDEN	Phys.Théor.et Nucl.
MmeBASTICK	Chim.M.P.C.Epinal	FLECHON	M.P.C.
GUDEFIN	Physique	VIGNES	Physique (Mines)
HORN	Physique	Mle HUET	Math.(S.P.C.N.)
FRENTZ	Biologie animale	DEVIOT	Physique du solide
Mme HERVE	Math.(Propédeutique)	BLAZY	Minéralog.appl.(Géol)
AUROUZE	Géologie	BALESDENT	Thermo.chim.appliq.
		JANOT	Phys.M.P.C.Epinal
		N.	Génie Chimique
		N.	Mécanique (I.S.I.N.)

SECRETAIRE PRINCIPAL : C.CARON

A Monsieur le Professeur J.AUBRY
Doyen de la Faculté des Sciences de Nancy

A MES PARENTS

A MA FEMME

A MON FILS

AVANT - PROPOS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences de Nancy, sous la direction de Monsieur le Professeur J.AUBRY, Doyen de la Faculté des Sciences.

Que mon Maître veuille bien trouver ici l'assurance de mon respectueux attachement et de ma profonde gratitude pour l'intérêt bienveillant qu'il m'a toujours accordé et pour la formation qu'il m'a permis d'acquérir.

Je remercie Messieurs les Professeurs R.GIBERT, R.FAIVRE et P.LE GOFF d'avoir accepté de faire partie de mon jury.

Je prie Messieurs les Professeurs H.WAHL et J.BASTICK, successivement Directeurs de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de croire à ma sincère gratitude pour la bienveillance qu'ils m'ont toujours témoignée.

Je remercie également Monsieur le Directeur du Centre National de la Recherche Scientifique de l'aide matérielle qu'il a bien voulu m'accorder et Monsieur le Professeur F.MARION d'avoir accepté de me parrainer devant cet Organisme.

Je suis particulièrement reconnaissant à Monsieur H.BÜCKLE, Ingénieur à l'Office National d'Etudes et de Recherches Aéronautiques, de la générosité avec laquelle il m'a fait profiter de sa haute compétence dans le domaine des diffusions solides.

Je ne saurais passer sous silence l'aide et les conseils que m'a apportés Monsieur D.BALESSENT à qui je dois beaucoup du présent travail.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur J.NEEL pour les facilités qu'il m'a accordées avec une grande bienveillance pour la préparation de ce mémoire.

J'ai été très sensible à l'ambiance amicale des Laboratoires de l'Ecole et j'en remercie tous mes camarades.

Enfin, je n'oublie pas ce que je dois au personnel administratif et technique de l'Ecole, et particulièrement à Madame HOFFNUNG, pour le précieux concours apporté à la réalisation matérielle de ce travail.

INTRODUCTION

L'étude des composés semimétalliques entre les métaux de transition des 4ème, 5ème et 6ème familles et les éléments C, N, B et Si a été entreprise dès le début du siècle, sous l'impulsion de MOISSAN (1).

La préparation des siliciures de molybdène faisait alors l'objet de plusieurs travaux, mais les produits obtenus, toujours impurs et polyphasés, ne se prêtaient à aucune étude fondamentale.

Quelques-unes des méthodes utilisées méritent, toutefois, d'être rappelées.

La première, étudiée par MOISSAN (2), était fondée sur la réaction directe molybdène-silicium: elle est appliquée couramment, de nos jours.

La siliciuration du molybdène dans du cuprosilicium liquide envisagée par DEFACQZ (3) a donné lieu à une technique récente de formation de revêtements protecteurs sur le métal massif (4).

Les autres ont un intérêt historique. Parmi elles, nous citons:

- la silicothermie des oxydes de molybdène (5)
- la réduction par aluminothermie d'un mélange de silice et de bioxyde de molybdène (6).

Dans un passé plus proche, les recherches, négligeant les siliciures, ont été orientées presque exclusivement sur les carbures, par suite du développement de l'emploi des abrasifs, des

métaux durs et des cermets.

Au cours de ces dernières années, le besoin croissant en matériaux réfractaires et résistant à l'oxydation a suscité un programme d'études systématiques des composés du bore, de l'azote et du silicium.

C'est ainsi que les premiers renseignements concernant l'ensemble du système molybdène-silicium n'ont été publiés qu'en 1952.

Il s'est alors avéré que le disiliciure de molybdène, bien que moins réfractaire que les borures et les carbures des métaux de transition, présente un intérêt technique du fait de sa résistance à l'oxydation.

Ses propriétés semimétalliques et sa bonne tenue en atmosphère oxydante le rendent utilisable pour diverses applications, telles que résistances de chauffage, commercialisées sous l'appellation de Super Kanthal, et pièces réfractaires spéciales en disiliciure fritté.

On sait, d'autre part, que les métaux tels que le molybdène, le tungstène, le tantale et le niobium ont des propriétés physiques et mécaniques très intéressantes mais leur emploi aux températures élevées est limité par leur grande oxydabilité. Leur protection a donné lieu à de nombreuses recherches et, dans certains cas, des revêtements simples ou complexes à base de disiliciure de molybdène se sont avérés efficaces.

De prime abord, nous fûmes intéressés par les possibilités d'application de la technique de cémentation en phase gazeuse à la siliciuration superficielle du molybdène et par la cinétique d'oxydation des produits ainsi obtenus.

Il était nécessaire, au préalable, de faire le point des

recherches antérieures et des connaissances acquises sur les propriétés des siliciures de molybdène et plus particulièrement du disiliciure.

Dans une deuxième étape, nous devions nous familiariser avec les diverses méthodes de formation de revêtements sur les métaux, ce travail préparatoire étant de nature à orienter notre activité dans le cadre plus restreint de la siliciuration du molybdène.

Une bibliographie des sujets traités a fait ressortir le caractère essentiellement technique de ces derniers et nous avons été surpris de relever d'aussi nombreuses incertitudes dans les connaissances d'un produit couramment utilisé.

Il paraît utile de dresser un rapide bilan bibliographique en précisant les points suivants qui constituent la base de notre programme d'études:

- 1/ Préparation et propriétés des siliciures de molybdène
- 2/ Méthodes de formation de revêtements sur les métaux et résultats relatifs à la siliciuration superficielle du molybdène.

1 - PREPARATION ET PROPRIETES DES SILICIURES DE MOLYBDENE -

Ces siliciures sont maintenant préparés par combinaison directe des éléments.

Le diagramme molybdène - silicium qui montre l'existence de trois composés intermédiaires Mo_3Si , Mo_5Si_3 , MoSi_2 , reste encore mal connu à haute température.

Cette absence relative de données ne pouvait toutefois constituer un obstacle à notre travail, le matériel dont nous dispo-

sions ne permettant pas, par ailleurs, d'entreprendre une étude dans ce domaine.

Les résultats présentés dans la littérature technique sont parfois divergents. Les études physiques sur les composés MoSi_2 et Mo_3Si semblent concordantes, mais nous avons été surpris par les longues controverses qui ont précédé la définition de la structure et de la composition de la phase Mo_5Si_3 .

Il convient de noter, d'autre part, le très petit nombre d'études chimiques des composés Mo_3Si et Mo_5Si_3 , qui contraste avec l'abondance des travaux sur le disiliciure.

Les résultats de ces derniers sont, toutefois, peu précis et contradictoires.

La cinétique de formation du disiliciure par métallurgie de poudres, notamment, serait très différente selon les auteurs et il est impossible d'expliquer ces divergences du fait de l'absence de données précises concernant le mode opératoire utilisé.

Enfin, les propriétés chimiques des phases riches en molybdène n'ont, en général, pas suscité d'intérêt. Seul, le comportement à l'oxydation du disiliciure a donné lieu à de nombreux travaux, mais la plupart d'entre eux ont été orientés vers un but technologique et les résultats des rares études cinétiques abordées sont difficilement reproductibles et ne peuvent pas être interprétés.

La seule explication de ces multiples divergences ou incertitudes nous semble résider dans les conditions de préparation des produits, généralement différentes et parfois génératrices de graves erreurs.

Certaines impuretés peuvent avoir des effets que les auteurs

ont, en général, sous-estimés. Le carbone, par exemple, est souvent présent dans les réacteurs; de nombreuses préparations ont été réalisées dans des creusets ou matrices de frittage en graphite, avec des risques certains de formation de composés ternaires qui peuvent modifier les propriétés du disiliciure.

De plus, la plupart des auteurs estiment que l'atmosphère gazeuse a peu d'influence sur les réactions molybdène-silicium, ce qui paraît surprenant quand on connaît l'oxydabilité de ces deux éléments.

Enfin, la stoechiométrie des produits est rarement contrôlée, si ce n'est par une analyse de phase dont on ne peut attendre une précision suffisante.

Les impuretés introduites lors du frittage et la porosité peuvent également modifier, de façon sensible, la cinétique d'oxydation des échantillons massifs.

Aussi avons-nous pensé qu'il serait utile de préciser, au préalable, une méthode de préparation et les propriétés des produits purs.

Les conditions opératoires semblent avoir sur la cinétique de formation des siliciures une influence susceptible d'expliquer les divergences des résultats antérieurs et que nous avons tenté d'élucider.

Nous avons, initialement, considéré cette étude comme une introduction à celle de la siliciuration superficielle du molybdène, car elle pouvait apporter des renseignements intéressants sur le processus de réaction molybdène-silicium. En fait, l'objectif fixé au départ s'est trouvé modifié, après mise en évidence d'un certain nombre de phénomènes que nous nous sommes ensuite, attachés à préciser.

2 - METHODES DE FORMATION DE REVETEMENTS SUR LES METAUX ET RESULTATS RELATIFS A LA SILICIURATION DU MOLYBDENE.

Par suite des besoins croissants en matériaux réfractaires le développement des techniques de protection des surfaces métalliques n'a cessé de croître au cours de ces dernières années.

Le sujet, relativement compliqué, du fait du nombre élevé de méthodes utilisables et de l'imprécision de la terminologie, a été clairement analysé par BÜCKLE (7).

Son cadre, conformément aux conditions particulières de notre étude, sera, ici, beaucoup plus restreint; nous nous intéresserons, exclusivement, à la formation de revêtements de composés définis, liée à un mécanisme de diffusion en phases multiples, en nous limitant aux procédés le plus fréquemment appliqués à la siliciuration du molybdène.

Ces derniers peuvent être classés en deux groupes:

- cémentation ou "Pack Process"
- cémentation en phase gazeuse ou "Vapor Plating".

- Cémentation ou "Pack Process".

Le molybdène massif est mis en contact avec la poudre de silicium pure ou diluée dans une poudre inerte.

La cémentation peut être assimilée à un procédé de diffusion pure si aucun élément ou composé étranger présent dans la charge pulvérulente ou dans l'atmosphère du four n'est susceptible de réagir avec le molybdène ou le silicium.

Dans ce cas, et sous réserve d'un contact parfait entre les deux phases, la nature et la cinétique de formation du revêtement sont conditionnées uniquement par la composition de la phase donneuse et la température du couple de diffusion.

On évite, ainsi toute réaction chimique, sauf pendant une période initiale très courte.

Toutefois, le terme "Pack Process" est appliqué à des couples molybdène massif-silicium pulvérulent, en présence d'un gaz (SiCl_4 , HCl , $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$, I_2 , SiI_4) qui peut former avec le silicium un halogénure gazeux. Les réactions en phase vapeur peuvent ainsi être prédominantes et le procédé se confond alors avec celui de la cémentation en phase gazeuse.

Nous notons, par ailleurs, qu'en cas de contact insuffisant entre la poudre de silicium et le molybdène, l'apport à l'interface peut être dû essentiellement à la vaporisation du silicium; la cinétique de formation du revêtement peut être, alors, notablement modifiée.

- Cémentation en phase gazeuse ou "Vapor Plating" .

Dans la cémentation en phase gazeuse, la siliciuration superficielle du molybdène est, en général, réalisée en utilisant, comme porteur de silicium, le tétrachlorure dilué dans un flux d'hydrogène.

De nombreuses techniques s'avèrent efficaces et la bibliographie a pu utilement nous renseigner sur les conditions opératoires applicables à certaines d'entre elles sans donner, toutefois, de précisions sur la nature des réactions de surface et sur la cinétique de croissance et la composition des couches formées.

L'analyse des documents donne au lecteur l'impression que la réaction globale dépend beaucoup des conditions expérimentales, les auteurs recherchant, par des voies empiriques, à obtenir des conditions garantissant la reproductibilité de revêtements ayant les propriétés désirées.

L'intérêt pratique de telles méthodes est indiscutable, mais

les conditions chimiques réelles et les mécanismes réactionnels restent à éclaircir.

Il semble que la complexité des cinétiques observées puisse être justifiée en assimilant les cémentations en phase gazeuse à des réactions entre métal et gaz chimiquement actif .

La réaction globale peut impliquer des réactions à l'interface solide-gaz et des processus de diffusion.

Elle dépendra de la vitesse de chimisorption du silicium, qui peut varier selon la nature de la surface, puisque l'apport par la phase gazeuse est lié, en général, à un effet de déplacement.

Nous notons, toutefois, que si la réaction globale n'est pas limitée par cet apport, la cémentation peut être ramenée à un processus de diffusion pure : il suffit pour cela que la surface du solide reste couverte d'une couche, même monomoléculaire, de silicium chimisorbé. La cinétique de siliciuration sera alors régie par une loi parabolique et on pourra négliger le processus d'interface.

Ainsi, pour des vitesses de chimisorption correspondant à une concentration superficielle en silicium supérieure à la concentration d'équilibre de MoSi_2 , une couche de disiliciure doit se former en surface. Il s'établira un régime de diffusion et les épaisseurs des trois couches successives de Mo_3Si , Mo_5Si_3 et MoSi_2 devront progresser de façon parabolique et dans un rapport constant.

Il semble donc possible de fixer des conditions expérimentales qui permettront d'isoler le processus de diffusion pour le couple molybdène-phase donneuse de concentration:

$C_{\text{Si}} > C_{\text{Si}(\text{MoSi}_2)}$, $C_{\text{Si}(\text{MoSi}_2)}$ étant la concentration en silicium d'équilibre du disiliciure.

Par contre, pour préciser la réaction solide-gaz d'interface il faudrait que celle-ci constitue le processus déterminant de la réaction globale. Ceci implique que la vitesse d'apport de silicium en surface reste, à tout moment, inférieure à la vitesse des diffusions solides.

Dans le cas du couple molybdène-silicium présentant trois phases intermédiaires dans lesquelles les vitesses de diffusion sont probablement très différentes, une telle condition peut sembler, à priori, difficilement réalisable.

Nous avons pensé que le processus d'interface serait plus facilement mis en évidence sur un produit pulvérulent. En effet, les poudres ont, pour un poids donné, des surfaces spécifiques et réactives d'autant plus élevées que leur granulométrie est plus fine; le développement de surface des poudres de métaux réduits est plus accentué encore, du fait de leur structure spongieuse. Ces caractéristiques devraient réduire l'importance relative des phénomènes de diffusion et permettre d'atteindre, plus facilement, de faibles vitesses d'apport de silicium par unité de surface de solide.

Des expériences préliminaires de siliciuration de molybdène pulvérulent par le tétrachlorure de silicium ont donné des résultats intéressants.

Nous avons alors établi un programme d'essais sur des poudres de molybdène et de différents siliciures en faisant varier successivement les facteurs temps, température, surface du solide, et nature de la phase gazeuse.

Une étude, effectuée conjointement avec cette série d'essais a montré, d'autre part, que la réaction molybdène-silicium en

présence de tétrachlorure de silicium peut être assimilée à une siliciuration en phase gazeuse. Elle en complète les résultats et apporte de nouvelles données facilitant l'interprétation des phénomènes d'activation observés dans certains frittages de mélanges de poudres de molybdène et de silicium.

Notre travail aura été consacré essentiellement à des siliciurations de molybdène à l'état divisé. S'inscrivant dans une voie différente de celle envisagée à l'origine, il apporte, par contre, des précisions sur les processus qui peuvent intervenir dans différentes conditions de réaction entre molybdène et silicium.

Dans une première partie de ce mémoire, nous avons rassemblé et précisé certaines propriétés des siliciures de molybdène et présenté les méthodes d'analyse mises au point pour cette étude.

La deuxième partie comportera une étude des cinétiques d'homogénéisation de mélanges de poudres de molybdène et de silicium dans différentes conditions susceptibles de modifier les mécanismes réactionnels.

Dans la troisième partie, seront précisés les processus impliqués dans la siliciuration du molybdène par des composés chlorés du silicium.

Les résultats obtenus devraient faciliter l'étude de la siliciuration en phase vapeur du molybdène massif, qui n'a été qu'amorcée ici, mais que nous espérons poursuivre ultérieurement.

PREMIERE PARTIE
ETUDE PRELIMINAIRE

CHAPITRE I

SYSTEME MOLYBDENE - SILICIUM

1 - BIBLIOGRAPHIE

Les connaissances relatives au système molybdène-silicium encore incomplètes, sont, cependant, suffisantes pour l'interprétation de nos études .

a) Diagramme

L'identification par radiocristallographie de trois phases:

MoSi_2 (8,9) - Mo_3Si_2 (9) - Mo_3Si (9) ,
a précédé l'établissement du diagramme (10,11) •

Ces premiers travaux, fondés sur des examens microscopiques et radiocristallographiques et sur l'observation des points de fusion, portaient sur des alliages fondus (10), des comprimés frittés (9) ou des mélanges de poudres frittés sous charge (11).

Leurs résultats, analysés par HANSEN (12), conduisent à un tracé partiel du diagramme que nous reproduisons sur la figure (1).

Les structures de MoSi_2 et de Mo_3Si étaient alors connues. Celle de la phase " Mo_3Si_2 " n'a été précisée que beaucoup plus tard et il s'est avéré que le modèle cristallin correspondant implique une composition Mo_5Si_3 .

On considère, actuellement, que le système molybdène-silicium présente trois composés intermédiaires:

Mo_3Si , Mo_5Si_3 , MoSi_2 .

Toutefois, le domaine d'homogénéité de Mo_5Si_3 n'a pas été défini et on ne peut pas se prononcer sur l'existence éventuelle, à certaines températures, d'une phase de composition Mo_3Si_2 , admise auparavant. De plus, un composé MoSi a été signalé (9) mais son existence n'a jamais été confirmée.

Récemment G.B.CHERNIAK (13) a apporté des précisions intéressantes sur le comportement, à haute température, des siliciures riches en silicium.

Il souligne la difficulté d'obtention de composés purs, due aux risques de contamination par les creusets et l'atmosphère de réaction.

Il montre que, sous vide, MoSi_2 perd des quantités appréciables de silicium au-dessus de $1\ 600^\circ\text{C}$; Mo_5Si_3 se forme alors à la surface des échantillons.

A $1\ 900^\circ\text{C}$, l'apparition d'une phase liquide correspond à la température de l'eutectique (Mo_5Si_3 - MoSi_2) et non au point de fusion du disiliciure. Ce dernier est difficile à déterminer, car la phase liquide dissout le disiliciure au fur et à mesure de l'élévation de la température.

Les résultats de CHERNIAK, portés sur la figure (1), permettent de corriger le diagramme initial.

Nous remarquons qu'il subsiste des incertitudes relatives à la

composition des eutectiques et aux domaines d'existence des siliciures.

b) Structures cristallines des siliciures

- MoSi₂

MoSi₂ a une structure quadratique, type C 11 b.
Les valeurs suivantes des paramètres ont été déterminées:

a Å	c Å	c/a	Références
3,20 ₆	7,87 ₇	2,45 ₇	(8)
3,20 ₃	7,88 ₇	2,46 ₂	(11)
3,20 ₂	7,85 ₂	2,45 ₂	(14)

La densité calculée est : d = 6, 24.

AMBERG (15) n'a pu déceler d'écart important à la stoechiométrie du disiliciure, même à 1 700°C.

- Mo₃Si

Mo₃Si est cubique, type A 15 (βW)- Son paramètre cristallin est:

$$a = 4, 89 - 4,90 \text{ Å} \quad (16, 10, 11)$$

La densité calculée est : d = 8, 97.

- Mo₅Si₃

Nous avons déjà signalé que la phase Mo₅Si₃ a donné lieu à certaines controverses; il paraît utile de rappeler les résultats des différentes études:

-BREWER (9) lui avait attribué la composition Mo₃Si₂ à 40 atomes Si % et n'avait pu préciser sa structure.

- On a ensuite montré l'existence d'une phase Mo₅Si₃ de

structure hexagonale type D_{8h} (17) .

- Il s'est avéré que cette structure est stabilisée par des éléments légers (B, N, C) et que le composé hexagonal obtenu en creuset de graphite était $Mo_5Si_{3-x}C_x$.

- ARONSSON (18) a enfin précisé que la phase " Mo_3Si_2 " est quadratique, type T1 et que l'arrangement cristallin correspond à la composition Mo_5Si_3 .

Les valeurs des paramètres cristallins déterminées par les différents auteurs sont assez dispersées:

a Å	c Å	Référence	a Å	c Å	Référence
9, 517	4, 895	(19)	9, 62	4, 90	(21)
9, 642	4, 905	(18)	9, 63	4, 91	(15)
9, 66	4, 99	(20)			

2 - ETUDE EXPERIMENTALE

Nous avons précisé les phases présentes dans une série d'alliages à teneurs en silicium variables.

- Mode opératoire

Les mélanges de poudres de molybdène et de silicium sont préparés par pesée exacte et homogénéisés avec soin.

Des échantillons comprimés sont frittés sous atmosphère d'argon. Le four utilisé est à résistance de platine-rhodié, et ses vitesses de chauffe et de refroidissement sont réglées à 500°C/Heure par un programme de température.

On ne peut pas dépasser 1 550°C et, dans ces conditions, les frittages peuvent être effectués dans des creusets en alumine, sans risque d'une réaction parasite.

On observe toujours une perte de silicium par vaporisation et la composition des produits de réaction est donc contrôlée par une analyse globale Mo - Si.

Un examen radiocristallographique prolongé (diagramme de poudre Seeman-Bohling) permet d'identifier les phases en présence.

Les mesures des paramètres cristallins de MoSi_2 sont faites à partir des diagrammes de poudres mélangées à du chlorure de sodium ajouté comme étalon.

Les diagrammes relatifs à Mo_3Si et Mo_5Si_3 ne peuvent être étalonnés avec précision par les raies du chlorure de sodium. On utilise alors le disiliciure dont les paramètres cristallins ont été préalablement déterminés.

Pour les systèmes quadratiques, le calcul des paramètres a et c , à partir des valeurs expérimentales de d_{hkl} peut se faire en résolvant par rapport à $x = \left(\frac{a}{c}\right)^2$ une série d'équations

du type:

$$\left(\frac{d_{h_i, k_i, l_i}}{d_{h_j, k_j, l_j}} \right)^2 = \frac{h_i^2 + k_i^2 + l_i^2 \cdot x}{h_j^2 + k_j^2 + l_j^2 \cdot x},$$

les valeurs de a étant ensuite obtenues par les relations:

$$a^2 = (h_i^2 + k_i^2 + l_i^2 \cdot x) d_{h_i k_i l_i}^2$$

- Essais

- Alliages de compositions molaires voisines de Mo-2 Si

La durée de frittage isotherme est de 1 heure à 1 500°C.
Dans ces conditions, les produits obtenus sont toujours mono ou biphasés.

Les alliages étudiés sont les suivants:

Composition	Phases en présence	Paramètre de MoSi ₂
Mo + 1,9 Si	MoSi ₂ - Mo ₅ Si ₃	Il n'apparaît pas de variation des paramètres qui sont trouvés égaux à: $a = 3,20_3 \text{ \AA}$ $c = 7,84_0 \text{ \AA}$
Mo + 2 Si	MoSi ₂	
Mo + 2,04 Si	MoSi ₂	
Mo + 2,15 Si	MoSi ₂ - Si	

- MoSi -

Les alliages de composition MoSi contiennent toujours les deux phases : MoSi₂, Mo₅Si₃.

Aucune raie nouvelle n'apparaît sur les diagrammes de poudres.

- Mo₃Si -

Mo₃Si est très difficile à préparer pur; 6 heures de frittage à 1.550°C sont nécessaires pour obtenir un produit monophasé de paramètre:

$$a = 4,90 \text{ \AA}$$

- Alliages de compositions molaires Mo₃Si₂ et Mo₅Si₃

Un frittage assez long, de l'ordre de 4 heures à 1 550°C est nécessaire pour former un produit homogène.

Dans les alliages de composition (3 Mo + 2 Si), on détecte toujours, par examen radiocristallographique prolongé, la présence de MoSi₂.

Par contre, les alliages (5 Mo + 3 Si) sont monophasés. Le diagramme de poudre correspond à une phase quadratique de paramètre:

$$a = 9,64 \text{ \AA}$$

$$c = 4,91 \text{ \AA}$$

Ces résultats sont en assez bon accord avec les valeurs relevées dans les publications (15) et (18).

Une structure hexagonale n'a jamais été rencontrée dans nos conditions opératoires.

La phase "Mo₃Si₂" reste assez mal définie: sa structure implique une composition Mo₅Si₃ alors que de nombreux auteurs ont reporté un produit monophasé Mo₃Si₂.

Notre méthode de préparation nous a conduit à attribuer à ce siliciure la composition Mo₅Si₃.

Toutefois, nos résultats n'excluent pas l'existence, pour cette phase, d'un domaine d'homogénéité suffisamment important à haute température pour lui permettre d'atteindre une composition Mo₃Si₂.

En effet, le silicium en excès pourrait précipiter sous forme

de MoSi_2 dans les produits que nous refroidissons progressivement.

Cette explication serait compatible avec les observations de W. OBROWSKI (22) sur le domaine d'existence de W_5Si_3 , composé isomorphe de Mo_5Si_3 ; le domaine d'existence de W_5Si_3 atteindrait la composition W_3Si_2 à haute température et se réduirait à W_5Si_3 à basse température après refroidissement lent. Un comportement analogue de la phase Mo_5Si_3 , assez probable, n'aurait pu être précisé sur des produits trempés.

- Remarque

Nous notons que l'homogénéisation des mélanges riches en molybdène est très lente, même à des températures relativement élevées.

Dans les poudres de compositions voisines de Mo_5Si_3 , par exemple, on observe, tout d'abord, une formation importante et assez rapide de MoSi_2 , et il reste du molybdène libre. Ces produits triphasés: Mo , Mo_5Si_3 , MoSi_2 , se transforment ensuite lentement en Mo_5Si_3 .

CHAPITRE II

PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES CORPS ETUDIES PREVISIONS RELATIVES AUX REACTIONS DE SILICIURATION

Nous précisons certaines propriétés thermodynamiques du molybdène, du silicium et des siliciures, qui pourront orienter nos études et faciliter l'interprétation des résultats.

Ainsi, les mécanismes de la réaction pure entre le molybdène et le silicium peuvent être déterminés par les propriétés physiques de ces éléments. Aux températures de nos essais, variant de 1 000 à 1 200°C, le molybdène réagit certainement à l'état solide mais le silicium a une tension de vapeur non négligeable que nous allons évaluer.

Par ailleurs, les siliciurations en phase vapeur impliquent une réaction d'apport et de chimisorption du silicium et des processus de diffusion solide. La réaction de surface peut être liée essentiellement à une réduction en phase gazeuse ou à une décomposition thermique du composé volatil de silicium. Mais nous devons aussi envisager la possibilité de déplacements des équilibres de ces réactions, dûs à l'abaissement de l'activité du silicium dans les siliciures de molybdène.

Les propriétés thermodynamiques de ces composés sont encore mal connues, mais les données de la littérature nous permettent, tout de même, un calcul approché des activités du silicium dans les différents domaines à deux phases.

Les siliciurations en phase gazeuse s'effectuent généralement à partir du tétrachlorure de silicium. Nous préciserons les déplacements de l'équilibre $\text{SiCl}_4 - \text{H}_2$ dans les différentes réactions de siliciuration.

Par ailleurs, la siliciuration par le tétrachlorure de silicium, de certains métaux comme le fer, peut impliquer une réaction d'échange. Nous pouvons vérifier si ce processus est thermodynamiquement possible entre le molybdène et le silicium.

1 - TENSION DE VAPEUR DU SILICIUM ENTRE 1 000 et 1 200°C.

Nous avons relevé dans la littérature deux expressions de la pression de vapeur du silicium solide en fonction de la température:

$$\log.P = - \frac{18\,000}{T} - 1,022 \log T + 12,83 \quad (1), \text{ d'après (23)}$$

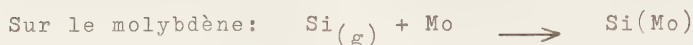
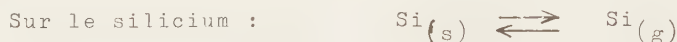
$$\log.P = 9,602 - \frac{18\,558}{T} \quad (2), \text{ d'après (24)}$$

Elles permettent de calculer les valeurs suivantes entre 1 000 et 1 200°C:

Température °C	P mm Hg	
	(1)	(2)
1 000	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
1 100	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$
1 200	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$

Ces résultats sont assez cohérents et montrent que la tension de vapeur du silicium n'est pas négligeable dans nos conditions de frittage.

De plus, l'abaissement de l'activité du silicium dans le molybdène peut favoriser l'établissement d'une réaction de transport relativement rapide du silicium par sa vapeur, que nous pouvons représenter ainsi:



2- PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES SILICIURES DE MOLYBDENE.

Les données concernant les propriétés thermodynamiques des siliciures sont très incomplètes.

Ainsi l'entropie à 298°K et les variations d'entropie et d'enthalpie avec la température n'ont été déterminées que pour Mo_3Si (25).

Par contre, la mesure des chaleurs de formation à 298°K a fait l'objet de plusieurs publications, dans lesquelles on relève les valeurs suivantes:

Chaleurs de formation : ΔH_o^{298} kcal/atome gramme de silicium

Mo_3Si	$\frac{10}{6,5} \text{ MoSi}_{0,65}$	$\frac{1}{2} \text{ MoSi}_2$	Référence
	- 23,4	- 15,7	(26)
- 20	-18,9 ± 2,1 -18,4 ± 1,6	-6,2 à 15,5 -5,8 à 15,5	(27)
-21,0 -21 ± 6	- 20,5 -22 ± 3	- 11,5 -13,6 ± 4	(28) valeurs probables d'après (28)
	$\frac{1}{3} \text{ Mo}_5\text{Si}_3$		
-23,5 ± 4	-22,6 ± 5	-13,0 ± 5	(29)

3 - ACTIVITES DU SILICIUM DANS LE SYSTEME Mo-Si

Nous avons retenu les résultats les plus récents (29) pour déterminer les activités du silicium dans les réactions de siliciuration à une température moyenne de nos essais.

Nous calculons les $(H_T - H_{298})$ et les (S_T) de chaque siliciure par addition des valeurs correspondantes, connues, pour Mo et Si, multipliées par les coefficients respectifs de composition, en négligeant les entropies de formation.

La validité de cette approximation a été vérifiée dans le cas de Mo_3Si en comparant les valeurs calculées aux résultats expérimentaux (16) .

Le calcul donne les valeurs suivantes des activités du silicium, à 1 000°C, dans les différents domaines à deux phases du système molybdène-silicium:

	a_{Si}
Mo - Mo_3Si	1.10^{-4}
Mo_3Si - Mo_5Si_3	2.10^{-4}
Mo_5Si_3 - MoSi_2	3.10^{-2}

On constate que les sauts d'activité sont importants pour Mo_5Si_3 et MoSi_2 , alors que celui relatif à Mo_3Si est très faible.

On pourra donc négliger le siliciure Mo_3Si et considérer, seulement, deux cas de déplacement d'équilibre des réactions d'apport du silicium, lorsque ce dernier forme, avec le molybdène, le siliciure Mo_5Si_3 , ou qu'il se combine avec Mo_5Si_3 en MoSi_2 .

4 - DEPLACEMENT DE L'EQUILIBRE DE REDUCTION DU TETRACHLORURE DE SILICIUM PAR L'HYDROGENE.

La réduction du tétrachlorure de silicium par l'hydrogène:



$$\text{a une affinité } A^0 = -60\,220 + 7,60 T \log T - 63,48 T \quad (30)$$

La constante d'équilibre prend les valeurs suivantes, dans notre domaine d'études:

Température °K.	1000	1100	1200	1300	1400
K	$5,4 \cdot 10^{-5}$	$7,2 \cdot 10^{-4}$	$6,2 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-1}$

Cet équilibre peut être considérablement déplacé par une baisse de l'activité du silicium; il peut être utile de préciser cet effet sur le rendement du dépôt de silicium dans les conditions de siliciuration.

Nous étudierons les siliciurations de poudres de molybdène et de siliciures par un flux de mélange $\text{SiCl}_4 - \text{H}_2$. Nous connaissons alors les débits molaires n_{H_2} et n_{SiCl_4} et nous mesurons le nombre de moles, Δn , de silicium déposées par unité de temps. Si l'équilibre est atteint ou approché, nous pouvons écrire la loi d'action de masse sous la forme:

$$\frac{K}{a_{\text{Si}}} = \frac{p_{\text{HCl}}^4}{p_{\text{SiCl}_4} p_{\text{H}_2}^2} = \frac{(4 \Delta n)^4}{(n_{\text{SiCl}_4} + n_{\text{H}_2} + \Delta n)(n_{\text{SiCl}_4} - \Delta n)(n_{\text{H}_2} - 2 \Delta n)^2}$$

Négligeant Δn devant n_{H_2} , on arrive à la relation:

$$\frac{K}{a_{\text{Si}}} = \frac{4^4 \rho^4}{\left(1 + \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{SiCl}_4}}\right) \left(\frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{SiCl}_4}}\right)^2 (1 - \rho)} \quad \text{dans laquelle}$$

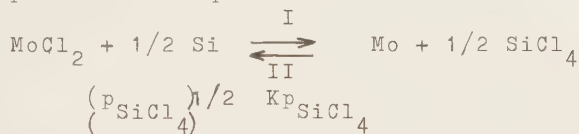
$\rho = \frac{\Delta n}{n_{\text{SiCl}_4}}$ est le rendement de la réduction.

Cette relation implique une variation linéaire de $[4 \log \rho - \log(1 - \rho)]$ en fonction de $\log a_{\text{Si}}$, de coefficient angulaire (-1).

Connaissant les activités du silicium dans les différents domaines à deux phases du système molybdène-silicium, il nous sera facile de vérifier si les siliciurations peuvent être assimilées à des déplacements de l'équilibre de réduction du tétrachlorure.

5 - POSSIBILITES D'UNE REACTION D'ECHANGE ENTRE LE MOLYBDENE ET LE SILICIUM DANS LES SILICIURATIONS PAR LE TETRACHLORURE DE SILICIUM.

FITZER (31) a déjà envisagé la possibilité d'une réaction d'échange en précisant l'équilibre:



Le calcul de $K_{\text{pI}} = \frac{(p_{\text{SiCl}_4})^{1/2}}{p_{\text{MoCl}_2}} = \frac{K_{\text{pSiCl}_4}}{K_{\text{pMoCl}_2}}$ utilisant les données

de HOAR et CROOM (32), conduit aux valeurs suivantes:

Température °C	K_{pI}
600	$1,6 \cdot 10^{11}$
800	$6,3 \cdot 10^9$
1 000	$3 \cdot 10^8$

La réaction est donc fortement déplacée vers la formation de SiCl_4 et on ne peut certainement pas retenir la possibilité

d'une siliciuration par le tétrachlorure de silicium dilué dans un gaz inerte.

En présence d'hydrogène, la réaction d'échange est encore plus improbable, et nous n'avons, sans doute, pas à craindre une attaque du molybdène par la phase gazeuse.

CHAPITRE III

REACTIVITE EN SOLUTION DES SILICIURES DE MOLYBDENE

L'action de différentes solutions sur le disiliciure de molybdène a fait l'objet de deux études (33,34), la dernière (34) traitant aussi du comportement du composé " Mo_3Si_2 ".

Nous avons repris ces essais pour déterminer l'influence de l'enrichissement en silicium sur la réactivité des trois siliciures. Nous espérons ainsi trouver une méthode d'attaque sélective qui aurait largement facilité nos études ultérieures.

-Produits étudiés

Les produits sont monophasés: MoSi_2 , Mo_5Si_3 , Mo_3Si , à l'analyse radiocristallographique.

Leur composition s'écarte de moins de 0,2% de la stoechiométrie.

-Mode opératoire

Des échantillons pesés, de 0,2 g. environ, sont attaqués par 50 ml des réactifs ou de leurs mélanges, à des températures et pendant des temps déterminés.

Dans un premier essai, on recherche, dans la solution, la présence de molybdène par un test colorimétrique.

Dans un deuxième essai, on détermine la perte de poids du

produit après dissolution du précipité d'oxyde de molybdène hydraté éventuellement formé.

RESULTATS

Nos résultats sont groupés dans le tableau I.

Le disiliciure se comporte, en milieu acide, de façon tout à fait comparable au silicium et il résiste très bien aux agents oxydants.

Cette passivité peut être attribuée à la formation d'un film protecteur de silice et, dans ce cas, elle ne cessera qu'en milieu fluorhydrique.

On constate, en effet, que le disiliciure est solubilisé dans tous les réactifs d'attaque du silicium qui sont des mélanges : acide fluorhydrique - oxydants forts.

La protection du molybdène n'est plus assurée pour un rapport molaire $\frac{\text{Si}}{\text{Mo}} < 2$ et le siliciure Mo_5Si_3 est déjà sensible à l'action des acides oxydants.

On observe, tout de même, un gradient de réactivité en fonction de l'appauvrissement en silicium.

Ainsi, Mo_5Si_3 , soluble à chaud dans l'acide nitrique et l'eau régale, est attaqué lentement à température ordinaire alors que, dans ces conditions, Mo_3Si est très rapidement dissous et que la réaction du molybdène est violente.

Cette différence de réactivité se manifeste aussi vis-à-vis de l'acide sulfurique et de l'acide phosphorique dans lesquels Mo_3Si est progressivement solubilisé.

Dans tous les essais, le comportement de Mo_3Si est très voisin de celui du molybdène alors que Mo_5Si_3 se rapproche déjà du disiliciure.

Toutefois, aucune des réactions envisagées ne semble permettre une séparation quantitative des trois phases. Par contre, les différences de vitesses d'attaque peuvent être exploitées pour des études métallographiques et un réactif à base d'acide nitrique peut mettre en évidence une couche de siliciure inférieur sur du molybdène.

Nous avons étudié, par ailleurs, la réactivité du disiliciure en milieu basique. D'après certains auteurs (35), le disiliciure est stable en solution alcaline même concentrée, ce qui pourrait donner lieu à une méthode de séparation MoSi_2 - Si.

Nous avons vérifié que le disiliciure n'est pas attaqué de façon appréciable par une solution de soude à 10%.

Par contre, nous avons soumis des échantillons de disiliciure contenant de faibles quantités de silicium en excès, à plusieurs traitements à chaud, dans des solutions alcalines à 10%, sans arriver à une dissolution quantitative du silicium libre.

CHAPITRE IV

METHODES D'ANALYSE CHIMIQUE

Nos méthodes d'analyse nous permettent de connaître les concentrations en molybdène et en silicium et la teneur en disiliciure d'un alliage (Mo-Si) quelconque.

Par contre, nous ne savons isoler, ni les siliciures Mo_3Si et Mo_5Si_3 , ni le molybdène libre et nous ne pouvons que déterminer la fraction du molybdène total se trouvant sous ces trois formes, dans le produit.

1 - DETERMINATION DU MOLYBDENE TOTAL

a) Attaque

Les siliciures de molybdène sont dissous en totalité dans les mélanges d'acides fluorhydrique et nitrique.

Passivée par un fort excès d'acide nitrique, la réaction devient, par contre, très brutale quand le pourcentage d'acide fluorhydrique dépasse un certain seuil.

Aussi, la mise en solution des échantillons exige-t-elle certaines précautions. Pour éviter tout risque de projection, la mise en solution s'effectue dans de l'acide nitrique dilué, auquel on ajoute progressivement l'acide fluorhydrique.

Après transformation en sulfate et élimination complète de l'acide nitrique, le molybdène sera dosé volumétriquement par oxydo-réduction $\text{Mo (VI)} - \text{Mo (III)}$.

b) Titrage

Deux méthodes ont été utilisées.

- Méthode de JONES

Après réduction en colonne de zinc amalgamé, la solution est recueillie dans une solution de phosphate ferrique. On titre le Fe (II) formé par le bichromate ou le permanganate de potassium.

- Dosage après réduction par l'amalgame de zinc liquide

Cette deuxième méthode présente plusieurs avantages:

- elle nécessite peu de réducteur qu'il est facile de régénérer,
- l'emploi d'amalgame liquide permet, avec agitation, d'obtenir une grande surface de contact favorisant la réduction,
- elle est plus simple et, en définitive, plus précise du fait de la suppression de certaines manipulations, le molybdène étant dosé directement par le permanganate; le réducteur est alors isolé par du tétrachlorure de carbone et l'addition de bicarbonate à la solution permet d'éviter les risques d'oxydation parasite.

Dans les deux cas, les résultats présentent une faible dispersion. Les contrôles effectués permettent de conclure à leur reproductibilité et à la fidélité des méthodes.

2 - DETERMINATION DU SILICIUM TOTAL

Les teneurs en silicium total peuvent être obtenues par gravimétrie de la silice, extraite et insolubilisée par l'acide chlorhydrique, après fusion alcaline oxydante des échantillons. Ce dosage est, toutefois, long et peu précis.

Pour des composés binaires molybdène-silicium et compte-tenu des qualités respectives des méthodes utilisées pour le molybdène et la silice, il semble préférable de doser uniquement le premier et d'évaluer le silicium par différence. Etant donné la faible teneur en impuretés, la précision ainsi obtenue est pratiquement équivalente à celle qu'on peut attendre de la détermination directe du silicium.

3 - SEPARATION DU DISILICIURE

Le disiliciure présente, par rapport aux autres siliciures de molybdène, une particularité intéressante: il est inattaqué par les solutions, même chaudes, d'acide nitrique ou d'eau régale.

Nous avons vérifié cette propriété sur des échantillons préparés à 1 500°C; préalablement contrôlés par un examen radio-cristallographique et une analyse chimique, ils présentent les caractéristiques suivantes: - monophasés MoSi_2 - composition Mo % : 62,6 à 63,1.

Ces échantillons sont soumis à plusieurs attaques successives de 60 mn, à 80°C, par l'eau régale ou par des solutions d'acide nitrique à différentes concentrations: on ne note jamais de dissolution de plus de 0,1 % du molybdène.

Par contre, les autres siliciures et le molybdène sont dissous plus ou moins rapidement à 25°C et totalement en quelques minutes, à 80°C.

Cette différence de réactivité est exploitée dans la méthode suivante d'analyse d'un composé quelconque de molybdène et de silicium:

- une prise d'essai du produit préalablement pulvérisé au mortier d'agate est attaqué, à 80°C, pendant 30 mn, par un mélange $\text{HCl} - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$.

La composition du réactif est, en général: HCl conc.: 15 - HNO_3 conc.: 15 - H_2O : 20.

L'acide nitrique est ajouté progressivement, surtout quand le produit contient des quantités notables de molybdène libre.

- la solution, filtrée, est soumise à une analyse volumétrique classique du molybdène.

Cette séparation complète utilement le dosage du molybdène total. En effet, on peut alors connaître la concentration du molybdène dans le produit et sa fraction α combinée sous forme de disiliciure.

La validité de la méthode a été vérifiée sur une série d'échantillons très variés.

Les produits choisis couvrent toute la gamme des teneurs en disiliciure; ils ont été préparés suivant des méthodes et à des températures très différentes qui pouvaient modifier leur état de cristallisation.

Nous avons, ainsi, testé des alliages homogénéisés en atmosphère neutre à des températures variant de 100 à 1500°C et des produits de réactions activées par le tétrachlorure de silicium, formés en quelques minutes à 800 - 850°C.

Pour chaque échantillon, nous avons comparé les résultats des dosages de molybdène dans les solutions obtenues après des

attaques de 15 à 90 mn.

La dispersion des valeurs du pourcentage de molybdène non combiné sous forme de disiliciure est très faible pour les alliages bien cristallisés: elle est, en moyenne, de 0,1 % et ne dépasse jamais 0,2 % dans la limite des durées d'attaque utilisées.

Le disiliciure préparé à basse température est moins résistant à l'action des agents oxydants et il est lentement solubilisé. Toutefois, l'écart entre les résultats, après des attaques de 15 à 60 mn, reste inférieur à 0,3 %.

CHAPITRE V

PRODUITS DE DEPART

PREPARATION DU SILICICHLOROFORME

-PRODUITS DE DEPART -

Toutes les préparations de composés molybdène-silicium par combinaison des éléments en poudres sont effectuées à partir de produits commerciaux à 99,9 %.

- La poudre de molybdène (Ets BOCUZE), de granulométrie moyenne 2 à 5 microns, est fine et spongieuse comme les poudres de métaux réduits.

Elle est assez rapidement oxydée à l'air et, avant usage, nous la réduisons à 850°C, par l'hydrogène pur et sec.

- La poudre de silicium (Soc. PECHINEY) a une granulométrie de 80 à 100 microns. Les grains sont durs et ont une forme anguleuse qui rend le pastillage difficile.

Pour certaines études, nous utilisons les différents sili-
ciures de molybdène. Ils sont alors préparés par réaction de poudres. Leur composition est toujours contrôlée par analyse chimique et par examen de phases. Les dimensions des grains sont inférieures à 10 microns.

Les siliciurations en phase gazeuse sont réalisées à partir de tétrachlorure de silicium et de silicichloroforme.

- Le tétrachlorure de silicium est un produit "PROLABO" "pur".
- Le silicichloroforme est assez peu commercialisé; nous l'avons préparé par action du gaz chlorhydrique sur du silicium technique.

Nous décrivons ci-après, le mode opératoire adopté et nos observations relatives à l'influence de certains facteurs de la réaction.

PREPARATION DU SILICICHLOROFORME -

-Principe -

Le chauffage du silicium dans un courant de gaz chlorhydrique anhydre, donne lieu à la formation d'un mélange de chlorosilanes et de tétrachlorure de silicium, plus ou moins riche en silicichloroforme suivant les conditions de réaction.

- Produits de départ -

- Silicium 98% (Principale impureté: Al) -Gaz chlorhydrique préparé par déshydratation d'une solution d'acide chlorhydrique 12 N par l'acide sulfurique concentré.

- Appareillage -

Nous avons utilisé un appareillage (figure 2) analogue à celui décrit par BOOTH et STILLWELL (36).

Pour obtenir une formation régulière de gaz chlorhydrique, nous faisons arriver la solution HCl 12 N par un long tube

capillaire, dans l'acide sulfurique maintenu sous légère agitation. De plus, l'appareil est mis en faible dépression (1 à 2 cm de Hg) par une trompe à eau.

Le gaz est séché par passage dans un flacon laveur à acide sulfurique et dans une colonne d'anhydride.

Le réacteur est un tube en Pyrex.

Selon la granulométrie, le silicium est disposé entre deux tampons de laine de quartz, en un lit occupant toute la section du tube, ou est dispersé dans de la laine de quartz.

Les gaz de réaction sont refroidis dans une colonne réfrigérante à bain glace-sel ou à circulation d'eau, puis ils traversent deux pièges maintenus à -70° environ par des mélanges neige carbonique - acétone.

Le silicichloroforme est condensé essentiellement dans le premier piège. Le second sert de témoin et assure, avec un flacon laveur à acide sulfurique, une protection contre une entrée éventuelle d'humidité.

- Remarque -

Beaucoup de graisses sont attaquées par les chlorosilanes et le gaz chlorhydrique. L'appareil a donc été équipé de rodages graphités.

- Mode opératoire -

La grande sensibilité à l'hydrolyse des chlorosilanes oblige à prendre certaines précautions. Avant chaque expérience, l'appareil est mis, pendant douze heures, sous circulation d'azote sec, le réacteur étant ensuite porté à 300° pendant 4 heures.

En fin de réaction, on rétablit une circulation d'azote pour purger l'appareil du gaz chlorhydrique. Le condensat

est ensuite distillé dans le bouilleur de la colonne de fractionnement: cette opération permet déjà d'éliminer une partie du gaz chlorhydrique dissous en quantité importante dans les produits de réaction.

La rectification est effectuée dans une colonne à garnissage, à reflux réglable.

Une première opération, à reflux total, purifie le mélange du gaz chlorhydrique restant.

La distillation, à reflux élevé, permet de séparer trois fractions: une première passant à des températures inférieures à 31°6, le silicichloroforme de point d'ébullition 31°6 - 31°8, et une fraction constituée de tétrachlorure contenant un peu de silicichloroforme, pour laquelle la température de distillation croît et se stabilise à 57°6-57°8.

Le volume de la première fraction est toujours très faible par rapport à ceux du silicichloroforme et du tétrachlorure.

ETUDE DE DIFFERENTS FACTEURS DE LA REACTION -

Quand nous avons commencé nos préparations de silicichloroforme, en 1960, l'influence des facteurs: température, débit d'HCl, granulométrie du silicium, n'était pas entièrement précisée par les travaux publiés antérieurement (36,37,38).

Influence de la température -

Au-dessous de 270°C, la réaction est lente. Des températures supérieures à 300°C l'accélèrent, mais favorisent la formation de tétrachlorure de silicium.

Le choix d'un domaine 280 - 300°C permet de concilier une réactivité suffisante et un taux de silicichloroforme acceptable

dans les produits obtenus.

Toutefois, il nous a semblé utile de démarrer à 320°C, la réaction qui est exothermique, et d'abaisser ensuite de 30 à 40°C la température du four.

Influence du débit d'HCl -

Le choix du débit d'HCl est dicté par les mêmes considérations. Trop important, il abaisse notablement le rendement en silicichloroforme et favorise la formation de produits difficilement piégés.

Un débit de 0,8 mole/heure nous a paru optimum pour notre réacteur.

Influence de la granulométrie du silicium-

Nous avons comparé des réactions de 3 h.30 effectuées à 290°C, avec un débit d'HCl de 0,8 mole/heure et 20 g. de silicium à différentes granulométries.

Pour les granulométries 2-2,5 et 1-1,6 mm, le silicium est disposé entre deux tampons de laine de quartz. Pour les granulométries plus fines, il est dispersé sur de la laine de quartz.

Nous avons évalué dans chaque cas les rapports molaires:

$\frac{\text{SiHCl}_3}{\text{SiHCl}_3 + \text{SiCl}_4}$	$\frac{\text{SiHCl}_3}{\text{Si total}}$	$\frac{3 \text{ SiHCl}_3}{\text{HCl total}}$
---	--	--

qui représentent les rendements en silicichloroforme dans le condensat, par rapport au silicium total et par rapport au gaz chlorhydrique total.

Les valeurs obtenues sont toutefois légèrement inférieures aux valeurs réelles puisque la fraction: tétrachlorure de silicium, contient un peu de silicichloroforme.

Essai	Granulométrie de Si	$\frac{\text{SiHCl}_3}{\text{SiHCl}_3 + \text{SiCl}_4}$	$\frac{\text{SiHCl}_3}{\text{Si}}$	$\frac{3 \text{ SiHCl}_3}{\text{HCl}}$
1	2 - 2,5	77	61	46
2	1 - 1,6	78	68	52
3	0,6 - 1	84	76	58
4	0,25 - 0,6	85	78	60
5	0,1 - 0,25	85	80	61

On constate qu'une granulométrie plus fine du silicium accélère notablement la réaction, sans altérer le rendement en silycichloroforme dans les produits formés. Ce dernier est, au contraire, amélioré dans les essais 3,4,5.

L'accélération de la réaction peut s'interpréter par l'augmentation de la surface réactive du silicium.

De plus, en dispersant celui-ci sur de la laine de quartz, on limite l'échauffement dû à la réaction, évitant ainsi la formation de tétrachlorure de silicium.

DEUXIEME PARTIE

REACTIONS ENTRE MOLYBDENE
ET SILICIUM PULVERULENTS

INTRODUCTION

RESUME DES ETUDES ANTERIEURES .

On trouve peu d'études systématiques des conditions de formation du disiliciure de molybdène par métallurgie des poudres de molybdène et de silicium.

Les indications succinctes renfermées dans divers rapports de la NACA (39,40) et dans le mémoire du brevet U.S.P. 2.665.474 (41), semblent montrer que la réaction molybdène-silicium se produit à une température caractéristique d'activation; elle s'avère alors exothermique et très rapide. Nous avons noté ci-dessous les résultats obtenus dans des conditions opératoires différentes.

Atmosphère de réaction	Température d'activation °C	Référence
- $5 \cdot 10^{-3}$ mm Hg	980 ± 20	(39)
- 1/2 atmosphère d'argon ou d'hélium	1 040	(40)
- 1 atmosphère d'argon	1 050 - 1 100	(41)

Ultérieurement ,K.IWASE (42) a procédé à une étude précisant l'influence des facteurs suivants: température, atmosphère, durée de réaction, excès de silicium. Les résultats fournis par cet

auteur ne confirment pas les observations précédentes.

On relève, en effet, qu'après des frittages de 2 heures, le disiliciure n'apparaît dans les produits de réaction qu'à des températures supérieures à 1 100°C; le rendement correspondant augmente progressivement avec la température, n'indiquant une siliciuration totale qu'à 1 300°C.

De plus, la réactivité, variable avec la composition de l'atmosphère, s'améliore dans l'ordre suivant: hydrogène, argon, vide, mais dans de faibles proportions.

K.IWASE signale, par ailleurs, une perte de silicium, par volatilisation, très importante et voisine de 7% à 1 300°C; il en conclut que l'apport du silicium sur le molybdène doit avoir lieu essentiellement en phase vapeur.

D'autres chercheurs (34,40,43) estiment que l'obtention d'un produit exempt de siliciures inférieurs ne peut être réalisée à partir de mélanges Mo-Si correspondant aux proportions stoechiométriques.

Toutefois, les justifications données pour l'utilisation d'un excès de silicium sont très différentes:

- l'une d'elles s'appuie sur un principe assez général en métallurgie des poudres, selon lequel l'excès d'un des réactifs facilite l'achèvement de la réaction.
- l'autre est fondée sur la nécessité de compenser les pertes dues à une volatilisation plus ou moins importante du silicium au cours du frittage.

Enfin, SAMSONOV (44) s'est attaché plus particulièrement à l'étude de la réaction sous argon et a déterminé, à différentes températures, les temps nécessaires pour l'obtention d'une

homogénéisation complète. Ses résultats indiquent une réactivité élevée, sensible au gradient de température.

Température °C	Durée d'homogénéisation(h)
900	2
1 000	0, 5
1 100	0, 25

Dans les publications auxquelles nous nous sommes référés , certaines conditions expérimentales qui nous paraissent maintenant essentielles, sont rarement mentionnées. Il en résulte des lacunes importantes dans les moyens dont le lecteur peut disposer pour l'interprétation des divergences des résultats.

Ces difficultés nous ont incité à reprendre ces études pour tenter de préciser le processus de siliciuration du molybdène en métallurgie de poudres et l'influence éventuelle de différents facteurs.

Une analyse des mécanismes possibles de réaction entre deux solides pulvérulents a orienté nos expériences. Elle est résumée dans le paragraphe suivant, qui sert d'introduction au plan de notre travail.

MECANISME DE REACTION DES POUDRES.

Une réaction de poudres peut ne faire intervenir que des réactions et des processus de diffusion localisés au contact des grains.

Toutefois, il est reconnu que de telles réactions solide-solide pures sont très rares. Dans la plupart des cas, on doit tenir compte de différentes possibilités d'apport d'un des éléments à la surface de l'autre.

D'après les propriétés du couple molybdène-silicium, il ne peut être question d'envisager la formation d'une phase liquide intermédiaire, dans le domaine de température considéré. Par contre, la tension de vapeur du silicium étant alors relativement importante, une réaction solide-vapeur est possible.

De plus, on sait que le transport d'un ou plusieurs solides en phase gazeuse est un processus essentiel dans certains procédés de cristallisation, frittage et cémentation.

Le principe de l'opération et les mécanismes physico-chimiques mis en jeu peuvent, en général, être résumés comme suit:

- On introduit dans l'atmosphère de réaction un gaz C susceptible de former avec un premier solide A un composé gazeux D suivant l'équilibre:



Les conditions de température et de pression étant fixées, la pression d'équilibre du composé D sera fonction de l'activité de A.

En présence d'un deuxième solide B, susceptible de dissoudre A ou de former avec lui un composé défini, un transport du solide A peut alors s'établir par l'intermédiaire du composé gazeux D.

On remarquera que l'agent d'activation C n'est, en définitive, pas consommé dans la suite de réactions sur les deux solides.

La présence éventuelle, dans l'atmosphère de réaction, d'impuretés satisfaisant à certaines conditions particulières, peut donc logiquement déclencher un tel processus qui se poursuivra jusqu'à l'homogénéisation complète du mélange.

Le mécanisme de transport en phase vapeur est susceptible d'accélérer notablement les réactions.

Un mélange de poudres, même convenablement préparé, reste un milieu essentiellement hétérogène, constitué de deux ensembles d'éléments de compositions chimiques différentes. Les contacts entre grains appartenant respectivement à chacune des deux populations représentent, même après compression, une faible partie de la surface totale du système solide.

Par contre, un apport en phase gazeuse facilitera le recouvrement des surfaces, assurant ainsi une homogénéisation du milieu favorable à la réaction.

On conçoit donc que la cinétique de réaction entre deux solides puisse être très différente selon la prédominance de l'un ou l'autre des processus solide-solide, solide-vapeur ou solide-gaz; cet effet pourrait expliquer la divergence des résultats antérieurs relatifs à la formation du disiliciure de molybdène.

Des séries d'essais effectuées dans des conditions opératoires différentes pourraient nous permettre d'observer des changements éventuels de cinétique et nous apporter d'utiles précisions sur les mécanismes réactionnels.

Ces considérations ont constitué une hypothèse de départ qui nous a conduit à l'établissement d'un programme d'étude dont nous donnons, ci-après, la justification.

- Plan commenté de nos études .

Nous avons examiné l'influence que pourraient avoir, sur la réaction de poudres, les facteurs suivants:

- atmosphère de réaction
- mode de préparation des produits de départ

- gaz réactifs, dans les cas suivants:
 - gaz présents comme impuretés
 - gaz ajoutés en quantité contrôlée.

FORESTIER (45) a montré que la vitesse de certaines réactions en phase solide pouvait dépendre de l'atmosphère; la perturbation des atomes superficiels par les molécules gazeuses adsorbées à la surface d'un solide peut augmenter leur polarisation, ce qui diminue la chaleur de combinaison et la fréquence de vibration; la stabilité du réseau superficiel s'en trouve affaiblie et la réactivité est plus grande. Cet effet est d'autant plus important que le gaz a un point d'ébullition plus élevé et la vitesse de réaction est donc minimum quand on opère sous vide.

Toutefois, dans le cas d'une réaction entre deux solides et dans le domaine de température considéré, la perturbation mentionnée ci-dessus doit être négligeable et sans effet sur la formation du disiliciure. Cette dernière devrait donc être indépendante de l'atmosphère, si elle est déterminée par un processus solide-solide.

Par contre, la cinétique d'une réaction solide-vapeur devrait dépendre étroitement des conditions expérimentales.

Dans une enceinte isotherme de faible volume, l'équilibre de vaporisation du silicium doit s'établir très rapidement sous vide; mais la présence d'un point froid, créant un effet de piège, doit ralentir la réaction.

Dans le cas d'un système opérant sous pression d'un gaz inerte, intervient le couple de diffusion (gaz-Si vapeur) et l'apport de silicium à la surface du molybdène doit être ralenti.

Le problème est plus complexe encore pour un système placé sous circulation de gaz à la pression atmosphérique. On doit en effet, tenir compte, ici, du couple de diffusion des deux gaz et des possibilités d'entraînement de silicium par le flux gazeux, variables selon les géométries respectives du creuset et du lit de poudre.

Des essais successifs sous circulation de gaz, dans une enceinte scellée sous vide et sous pompage continu, devraient permettre d'évaluer l'importance relative du processus solide-vapeur dans la siliciuration.

En outre, une activation par une impureté gazeuse peut se manifester au cours des réactions en ampoules scellées, dans lesquelles un équilibre de transport peut s'établir rapidement. Il sera alors possible de préciser le phénomène en faisant varier les conditions de dégazage et de le supprimer par un pompage continu.

Le mode de préparation des matériaux à tester peut être un autre facteur important de leur réactivité.

Une distribution uniforme des constituants du mélange est essentielle pour des réactions en phase solide. De plus, la compression des poudres augmente le nombre de contacts entre grains et, en même temps, celui des passages de diffusion.

Ces conditions sont moins rigoureuses dans un processus solide-gaz, la phase gazeuse favorisant d'elle-même, l'homogénéisation du milieu réactionnel.

Il convient aussi de tenir compte des risques de contamination des mélanges lors de leur préparation. Le silicium et le molybdène sont très sensibles à l'oxydation et la vapeur d'eau,

même à l'état de traces peut avoir des effets catalytiques non négligeables. La présence d'un film de silice sur les grains de silicium peut ralentir à la fois les diffusions solides, la vaporisation et les réactions de transport en phase gazeuse.

Les influences de ces divers facteurs, contradictoires ou non, sont susceptibles d'interférer, l'effet global obtenu pouvant être ainsi très différent du résultat espéré; aussi semble-t-il difficile, à priori, de les déterminer avec exactitude.

Nous avons toutefois essayé de les évaluer; le but de notre étude est d'expliquer les résultats peu cohérents ou même divergents des travaux antérieurs et les mécanismes réactionnels mis en jeu.

Des essais préliminaires ont montré que, dans des conditions opératoires données, la réactivité reste pratiquement la même en atmosphère neutre ou réductrice. Par contre, les résultats obtenus en ampoules scellées sous vide présentent une assez forte dispersion liée aux conditions de dégazage.

Deux études ont donc été entreprises, en opérant respectivement sous circulation d'argon et sous vide:

- dans la première, nous nous sommes attachés à déterminer l'influence de la préparation et du conditionnement des différents matériaux participant à la réaction
- les essais sous vide, constituant la deuxième, montrent l'importance du dégazage et font ressortir une possibilité d'activation par des impuretés gazeuses.

Pour préciser le processus de siliciuration par transport d'un des éléments en phase gazeuse, il s'avérerait judicieux

d'éprouver en priorité le système (Si-SiCl₄).

En effet, la réaction:



a donné lieu à quelques études thermodynamiques et cinétiques. De plus, la plupart des techniques de siliciuration en phase gazeuse sont fondées sur un apport de silicium par le tétrachlorure de silicium dans un flux d'hydrogène. Les deux procédés peuvent impliquer des mécanismes communs; l'étude du système Mo - Si - SiCl₄ pouvait ainsi apporter d'utiles renseignements pour l'orientation et l'interprétation des siliciurations par flux gazeux.

Notre travail sera donc divisé en trois parties portant respectivement sur :

- 1 - la réaction Mo - 2 Si sous argon
- 2 - la réaction Mo - 2 Si sous vide
- 3 - l'activation de la siliciuration par transport de silicium en phase gazeuse.

CHAPITRE I

FORMATION DU DISILICIURE SOUS ARGON

PRINCIPE -

Des mélanges de poudres de molybdène et de silicium, en proportions molaires 1 Mo-2 Si, sont frittés sous argon suivant un cycle de température préétabli. L'avancement de la réaction de formation du disiliciure est suivi en fonction de la température et de la durée du chauffage isotherme.

La réactivité des poudres pouvant dépendre de leur préparation, nous avons cherché à déterminer l'influence de l'homogénéisation et du pastillage des échantillons.

Le résultat final de la réaction peut varier aussi en fonction de la composition du mélange; l'effet d'un excès de silicium a été étudié.

APPAREIL ET CONDITIONS OPERATOIRES -

Les mélanges réactionnels sont introduits dans des creusets en alumine frittée, de forme cylindrique, ayant un diamètre intérieur beaucoup plus faible que leur hauteur (6 et 50 mm respectivement).

Le choix de cette forme particulière, a été dicté par le souci de réduire la surface libre des échantillons tassés.

La réaction s'effectue dans un tube vertical, en mullite, maintenu sous circulation d'argon (qualité "U" de la Sté Air Liquide). Préalablement séché sur du perchlorate de magnésium, le gaz est désoxygéné et dénituré sur du calcium à 550 - 600°C. L'appareil est purgé, pendant 12 heures environ, après l'introduction des échantillons.

Le chauffage est réalisé dans un four à résistance de Pt-Rh, permettant d'atteindre 1 500°C et équipé d'un programme de chauffe et d'une régulation de température de type Chevenard-Joumier.

La température est mesurée, contre le creuset, par thermocouple Pt-Pt.Rh, placé à l'intérieur d'un tube en mullite fermé, dans l'axe du tube laboratoire. Elle est enregistrée pendant toute la durée des essais.

Le réglage du programme de chauffe a été établi pour satisfaire aux conditions de montée en température suivantes :

- 25 à 1 000°C : durée 1 h 15
- au-dessus de 1 000°C: vitesse de chauffe 500°C/heure.

La température est régulée avec une tolérance de $\pm 5^\circ\text{C}$, quand la valeur choisie a été atteinte.

A la fin de la période fixée pour le temps de chauffage isotherme, le four est refroidi lentement (500°C/heure).

ESSAIS ET RESULTATS

Nos essais comportent deux séries distinctes.

Des essais préliminaires avaient montré que le molybdène et le silicium commencent à réagir vers 1 000°C, la transformation en disiliciure étant pratiquement totale après deux heures à 1 250°C.

L'objet de la première série est de préciser, dans le domaine de température ainsi délimité, les variations de l'avancement de la réaction en fonction de la préparation et du conditionnement des mélanges traités.

La deuxième série apporte des renseignements sur l'influence d'un excès de silicium. Elle confirme, d'autre part, certains résultats antérieurs relatifs à l'effet de la pression de pastillage des échantillons.

Les prises d'essai sont toujours de 1,2 g. environ. La composition des mélanges est contrôlée par dosage du molybdène.

Dans les produits de la réaction, la fraction de molybdène combinée sous forme de disiliciure a été déterminée. Dans la suite du texte, elle sera représentée symboliquement par la lettre α .

PREMIERE SERIE.

Les poudres sont mélangées en mortier d'agate, puis homo-

générisées dans un broyeur centrifuge dont la jarre et les boulets sont également en agate.

L'uniformisation du produit est effectuée à sec, à l'air. Dans notre étude, sa durée est prise égale respectivement à 30 et 60 minutes.

Les échantillons tassés dans les creusets sont soumis au traitement thermique, à différentes températures; les durées de réaction isotherme sont de 1 ou 2 heures.

Pour les mélanges préalablement agglomérés, l'influence de la pression de pastillage a été étudiée, en procédant à des réactions de une heure à :

- à 095°C pour des mélanges homogénéisés pendant 60 minutes
- à 190°C pour des mélanges homogénéisés pendant 30 minutes

Des comprimés parallélépipédiques (20 x 3,5 x Xmm) ont été obtenus sous des pressions variables pouvant atteindre 10 t/cm^2 dans une matrice flottante à double effet (Ugine), placée entre les portées d'une presse hydraulique.

Résultats -

Les résultats sont classés dans le tableau (II) en fonction de la température.

Ils confirment nos premières observations sur le domaine de formation du disiliciure : la réaction, négligeable à 1 000°C est presque complète à 1 200°C. La plupart des auteurs sont d'ailleurs, en accord sur ce point.

Sur la figure (3), nous avons représenté les variations de l'avancement de la réaction en fonction de la température dans diverses conditions opératoires.

L'examen des courbes confirme le rôle important de la préparation des échantillons dans la réactivité du mélange.

Dans des conditions déterminées de durée et de température, un mélange prolongé retarde la formation du disiliciure, du moins à basse température. Une augmentation de la température atténue cet effet.

L'influence du pastillage est illustrée par la figure (4).

La compression à froid, sous des pressions élevées, ne favorise pas la réaction, le rendement en disiliciure diminuant régulièrement quand la pression augmente au delà de 3 t/cm^2 . Dans la gamme comprise entre 0 et 3 t/cm^2 , il semble, par contre, qu'il y ait une pression optimum voisine de 2 t/cm^2 ; la fragilité excessive des comprimés obtenus rendait leur étude trop aléatoire et celle-ci n'a pas été abordée.

DEUXIEME SERIE -

Dans cette série, nous avons essayé de déterminer l'influence d'un excès de silicium sur l'achèvement de la réaction sous argon.

La composition molaire des mélanges examinés est comprise entre Mo-2 Si et Mo-2,12 Si.

La durée de la réaction isotherme est, en général, prise égale à deux heures dans un domaine de températures de $1\ 200 - 1\ 350^\circ\text{C}$.

D'après les résultats du groupe précédent, une réaction presque complète semble devoir être obtenue dans ces conditions.

Pour préciser l'influence du pastillage, la plupart des essais ont été effectués conjointement sur des mélanges préalablement tassés et sur des comprimés obtenus sous $4,5$ et 9 t/cm^2 de pression.

Remarque -

Dans cette série d'essais, le mode de préparation des mélanges de poudres a été modifié, celles-ci étant homogénéisées à la main dans un mortier d'agate. Le broyage qui semble être défavorable est, ainsi, en grande partie supprimé et, en une heure, on obtient une bonne homogénéité.

Dans le broyage centrifuge, les conditions sont différentes. Les contacts entre la charge broyante et les grains sont plus nombreux et les chocs plus violents, créent des surfaces nouvelles à priori très actives et susceptibles d'être le siège de modifications importantes dans le comportement ultérieur du mélange.

Dans un gaz actif, comme l'air humide, on peut penser que l'adsorption physique de l'eau sera suivie immédiatement d'une chimisorption d'ions et de réactions préférentielles sur les surfaces vierges de certains composants du mélange. Ces réactions peuvent être, de plus, favorisées par les élévations locales de température, toujours très importantes, qui accompagnent le broyage.

Dans le cas présent, la poudre de molybdène, fine et spongieuse, ne devrait pas être modifiée notablement. Les phénomènes précédents pourraient, par contre, affecter les grains de silicium qui, assez gros, sont, de plus, durs et cassants; la surface de ces grains devrait être passivée, à des degrés divers, suivant la durée du broyage, par formation d'un film de silice, expliquant l'effet défavorable d'une opération prolongée en broyeur à jarre.

Résultats -

Les résultats ont été groupés dans le tableau (III).

La figure (5 a) donne le graphique correspondant aux variations du pourcentage $100 (1 - \alpha)$ de molybdène non transformé en disiliciure en fonction de la température, après des frittages isothermes de deux heures. Elle montre l'influence du pastillage dans la gamme de températures comprises entre 1 200 et 1 350°C.

Cette série d'essais apporte une confirmation des résultats antérieurs concernant l'effet de la compression des poudres; cet effet décroît quand la température augmente.

Les figures (5b) représentent les variations du pourcentage $100 (1 - \alpha)$ en fonction de l'excès de silicium ajouté, dans différentes conditions de pastillage et à diverses températures de réaction.

L'amélioration observée, à 1 250°C, pour les mélanges tassés, est progressive, mais relativement faible. Par contre, à 1 350°C, un excès de 2% de Si permet d'obtenir la transformation complète du molybdène.

L'effet est identique pour les réactions de mélanges pastillés à $4,5 \text{ t/cm}^2$, le rendement maximum de transformation s'établissant ici à 99 % environ.

Pour les comprimés produits à 9 t/cm^2 , l'augmentation du rendement semble plus progressive, mais la limite atteinte par le facteur $100 (1 - \alpha)$ est ici, encore, très voisine de 1 %.

Dans le tableau (III), nous avons porté les résultats d'analyses globales molybdène-silicium des produits de réaction à

1 350°C. Le taux de volatilisation du silicium reste toujours inférieur à 3%, même après deux heures de frittage à cette température.

Il convient de noter, également, qu'un résidu de molybdène non transformé en disiliciure subsiste dans les produits d'homogénéisation des comprimés traités, même dans le cas de mélanges comportant un gros excès de silicium.

DISCUSSION

Les résultats obtenus permettent d'affirmer que les conditions de préparation des mélanges molybdène-silicium peuvent influencer notablement sur la réactivité de ces derniers.

Ce phénomène peut expliquer les divergences de résultats des études antérieures.

L'analyse des effets des différents facteurs: homogénéisation, pastillage, excès de silicium, doit permettre de fixer des conditions opératoires permettant d'obtenir un disiliciure pur et peut nous aider à préciser le mécanisme réactionnel.

I - INFLUENCE DES CONDITIONS DE PREPARATION.

1 - Homogénéisation.

Une homogénéisation prolongée, recommandée, à priori, en métallurgie des poudres, s'est avérée défavorable.

Son effet semble, cependant, se limiter à la vitesse de réaction; il s'atténue à haute température et n'affecte pas sensiblement la pureté des produits.

Dans les conditions où ont été effectués nos essais, le mélange est soumis à un broyage à l'air qui peut entraîner une oxydation superficielle des grains de silicium.

La présence d'un film de silice sur ceux-ci, considérée comme négligeable et non appréciable par les méthodes d'analyse classiques, gêne certainement la diffusion solide et peut aussi ralentir la vaporisation du silicium. La vitesse de réaction doit donc diminuer quel que soit le processus mis en jeu.

Les résultats seraient sans doute différents si les opérations de conditionnement du mélange étaient réalisées en atmosphère inerte et parfaitement sèche, et, sûrement, dans des appareils ne comportant pas de matériaux susceptibles de réagir avec le silicium.

Quand le mélange est effectué dans un mortier, on évite, dans une certaine mesure, de pulvériser le silicium, ce qui permet d'obtenir des échantillons plus réactifs.

2 - Pastillage .

Les essais ont montré que la réactivité des mélanges diminue en fonction de la pression du pastillage. Ce résultat peut être dû à plusieurs causes.

Il est intéressant de noter, tout d'abord, que le pastillage de poudres de molybdène ou de mélanges Mo-Si riches en molybdène ne pose pas de problèmes, même si l'opération est faite sous des pressions relativement faibles.

Les comprimés obtenus dans ces conditions, sont peu fragiles et faciles à manipuler.

Par contre, les mélanges riches en silicium s'agglomèrent mal, ce qui pourrait s'expliquer par les difficultés d'écoulement sous pression des grains de silicium, imputables éventuellement à la dureté et à la forme anguleuse de ces derniers.

Une pression élevée est nécessaire pour diminuer la fragilité des comprimés, mais la compression globale répartie inégalement à l'intérieur de l'échantillon conduit, avec la formation de zones d'agglomération différente, à l'obtention de produits peu homogènes.

Ce phénomène était nettement visible dans les premiers comprimés stratifiés que nous avons obtenus.

Ensuite, nous avons appliqué la pression progressivement et par paliers successifs, ce qui a permis d'améliorer sensiblement les propriétés mécaniques du produit.

L'utilisation de pressions élevées sur des poudres fines et spongieuses, comme celle du molybdène et plus généralement de métaux réduits, permet d'obtenir des agglomérés de très faible porosité. Les gaz occlus lors du pastillage peuvent alors être retenus jusqu'à des températures élevées et risquent d'entraîner l'oxydation des grains.

Nous avons, en effet, constaté que, dans la plupart des cas, les comprimés sont détruits au cours de la réaction, le frittage des produits étant, d'autre part, moins poussé que celui réalisable avec des mélanges simplement tassés.

Les observations de N.L.PARR (46) sur des essais de formation de nitrure de silicium fritté par nitruration d'agglomérés de silicium, confirment nos hypothèses; quand la poudre de silicium, broyée au tamis de "200 meshes" (75μ), est comprimée sous des pressions trop élevées, une fissuration interne se produit dans les plans de contrainte maximale. Ces fissures persistent pendant toute la réaction et apparaissent ensuite recouvertes d'une couche blanche que l'auteur attribue à de l'oxynitrure formé à partir de l'oxygène piégé, libéré à haute température, et qui s'échappe par ces passages préférentiels.

De mauvaises conditions de pastillage peuvent donc, à la fois, retarder l'homogénéisation du mélange et altérer la pureté du disiliciure.

Nous notons qu'une oxydation interne, pendant le frittage, peut aussi influencer sur les propriétés de pièces massives de disiliciure. En effet, l'oxygène occlus dans les pores transforme le silicium en silice et l'appauvrissement local en silicium doit se traduire par une formation de Mo_5Si_3 .

Il n'est pas exclu, par ailleurs, d'envisager la possibilité d'une réaction, à haute température, de la silice avec le disiliciure, avec création locale de poches gazeuses de monoxyde de silicium susceptibles d'altérer considérablement les propriétés et la qualité du produit.

3 - Excès de Silicium -

Les pertes enregistrées au cours de nos essais sont nettement inférieures aux valeurs signalées par divers auteurs.

Nos résultats ne signifient pas, cependant, que la vaporisation de cet élément soit négligeable et nous avons montré, au

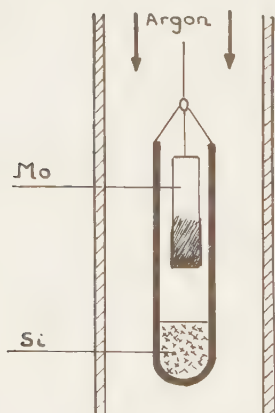
contraire, qu'elle peut être un facteur important de la réaction des poudres.

En effet, en plaçant dans un creuset de hauteur convenable deux lits superposés de poudres de silicium et de molybdène, on observe une siliciuration progressive de ce dernier, ce qui tend à montrer qu'une distribution uniforme des deux éléments constitutifs du mélange n'est pas une condition essentielle de leur réactivité.

Par contre, les pertes dues à la volatilisation sont différentes selon les conditions opératoires et peuvent être fortement réduites en prenant certaines précautions.

Nous avons procédé à quelques expériences qui justifient le choix des conditions adoptées.

- Nous avons, tout d'abord, essayé de siliciurer, sous circulation d'argon, un barreau de molybdène placé verticalement au-dessus d'un lit de silicium.



Le dispositif utilisé est représenté dans la figure ci-contre.

Dans cet essai, la formation du dépôt ne se produit pas sur toute la surface du barreau, mais seulement à la partie inférieure.

Ce résultat, à priori anormal, s'explique par l'influence du processus de diffusion, Si vapeur-argon.

On peut supposer, en effet, qu'il s'établit dans le creuset, une couche d'argon stationnaire, à travers laquelle

la vapeur de Si doit diffuser à partir de la surface du lit. La concentration de silicium dans la phase gazeuse diminue en fonction de la hauteur de la zone de diffusion et devient, à un certain niveau du barreau, insuffisante pour assurer le dépôt.

- par contre, la siliciuration en ampoule scellée sous vide semble uniforme. Les conditions sont en effet différentes, et favorables, dans ce cas, à l'établissement d'une pression de silicium homogène.

- Par ailleurs, si on effectue la réaction de poudre dans une nacelle plate et de gros diamètre, la perte en silicium est plus importante et on observe à la surface du lit une couche qui a moins réagi.

On peut logiquement admettre que l'entraînement de silicium par le courant gazeux augmente avec la surface libre du lit de poudre, et avec la vitesse de circulation du gaz.

Ces effets ont été très atténués dans les creusets utilisés, de diamètre faible par rapport à leur hauteur, les 2/5 seulement de celle-ci étant occupés par le tas de poudre.

Cette géométrie permet l'établissement d'une atmosphère à peu près stationnaire dans le volume libre situé au-dessus du tas. La présence de cette couche limite l'entraînement du silicium à des taux voisins de 2%, mais ces pertes n'expliquent pas totalement la présence du molybdène résiduaire, non combiné, à l'état de disiliciure.

En effet, un pourcentage de molybdène "non réactif" subsiste dans les produits de réaction des comprimés même en présence d'un excès important de silicium libre.

Sa valeur , voisine du %, croît légèrement avec la pression de pastillage.

Pour les poudres comprimées sous 9 t/cm^2 , il semble aussi que 0,5% du silicium initial n'ait pas réagi.

Une oxydation paraît donc se produire dans les comprimés; elle peut, à la fois, ralentir la réaction et altérer la pureté des produits formés.

Au contraire, à partir de mélanges tassés, l'obtention de disiliciure pur est réalisable, avec une composition initiale permettant de compenser les pertes de silicium par vaporisation.

II - PROCESSUS DE REACTION

Les mélanges tassés sont réactifs malgré des contacts intergranulaires relativement faibles.

Le pastillage même sous les pressions habituellement préconisées de 2 à 3 t/cm^2 modifie peu la réactivité des poudres. De plus, la granulométrie du silicium, entre certaines limites, au moins, ne semble pas influencer notablement la vitesse d'homogénéisation.

Un processus solide pur est difficilement concevable dans ces conditions.

Nous avons vérifié, par ailleurs, que la vaporisation du silicium n'était pas négligeable dans le domaine de température étudié.

Les variations de α en fonction de la température et de la durée semblent, de plus, indiquer un processus relativement complexe, et ne peuvent être le fait d'une homogénéisation progressive.

A 1 040°C, par exemple, le taux de transformation du molybdène en disiliciure, nul après un frittage d'une heure, atteint 45% au bout de deux heures. A une température supérieure à 1 100°C, au contraire, l'avancement de la réaction ne varie que faiblement quand on double la durée de chauffage.

Les analyses de phase sont significatives; elles montrent l'existence de siliciures inférieurs (essentiellement Mo_5Si_3) avant même que le disiliciure soit apparu dans le produit. Les raies de Mo_5Si_3 subsistent jusqu'à obtention de taux de transformation élevés et leur intensité reste sensiblement constante.

Ces observations conduisent à penser que le processus de siliciuration comporte les étapes suivantes:

- une période d'induction, de durée variable selon la température.
- une étape de formation rapide de MoSi_2 jusqu'à obtention d'une valeur donnée de α qui dépend elle aussi de la température et varie dans le même sens que celle-ci.
- une réaction lente de type parabolique.

Il aurait été intéressant de contrôler cette hypothèse par une étude systématique de la réaction en fonction du temps. Les résultats des essais sous vide et des siliciurations "activées" nous montreront qu'elle s'avère parfaitement valable.

CHAPITRE II

FORMATION DU DISILICIURE SOUS VIDE

Cette étude a eu comme buts d'examiner le comportement de mélanges de poudres, de composition $\text{Mo} - 2 \text{Si}$, chauffés en ampoules de quartz scellées sous vide, et de chercher à préciser l'influence des conditions de dégazage sur la réaction.

Mode opératoire -

Des expériences préliminaires ont montré que la réactivité est peu sensible à l'état de la poudre, qu'elle soit agglomérée ou simplement tassée. Aussi, avons-nous, pour des raisons de commodité de manipulation, effectué tous nos essais sur des échantillons comprimés. En effet, lors de leur introduction dans les tubes, les poudres adhèrent aux parois, ce qui altère leur homogénéité et gêne le scellement des tubes.

Les dimensions des ampoules paraissent avoir sur les réactions de courte durée, une influence que l'on peut attribuer aux échanges thermiques.

Notre mode opératoire est le suivant:

Les ampoules sont chauffées dans un four à température ré-

gulée. Le temps de réaction est compté à partir du moment où elles sont introduites, en négligeant la durée de mise en température, variable , à priori, avec la géométrie de l'enceinte et l'épaisseur des parois.

Pour respecter les impératifs de reproductibilité, nous utilisons la même série de tubes (diamètres extérieur: 10 mm, intérieur 6 mm) et les ampoules ont, dans tous les cas, une longueur voisine de 8 cm.

Dans les études antérieures, il n'est pas fait mention de conditions opératoires. Cette lacune est sans doute regrettable, le dégazage des poudres et de l'enceinte de réaction nous étant apparu comme un facteur important de la réaction.

Opérant dans cette voie, nous avons effectué plusieurs séries d'essais dans des conditions de vide différentes.

Les ampoules sont dégazées au moyen d'un groupe de pompage en verre équipé d'une pompe à diffusion de mercure ayant un débit de 25 l/sec. qui, avec les pièges, peut atteindre une pression limite voisine de 1 à $2 \cdot 10^{-6}$ mm de Hg.

Le vide considéré ci-dessus, mesuré par jauge à ionisation, est un vide dynamique obtenu en fin de dégazage. La pression réelle à l'intérieur de l'ampoule pendant la réaction n'est donc pas connue de façon exacte.

Toutefois , les résultats présentés ci-après permettent des comparaisons qualitatives et fournissent des indications sur les processus de réaction.

ESSAIS ET RESULTATS

Dans cette étude, il convenait d'éclaircir deux points concernant respectivement l'influence de la température et du temps sur la formation du siliciure.

Le travail effectué comporte deux groupes d'essais, classés chacun, en plusieurs séries différant entre elles par les conditions de dégazage.

Pour toutes les expériences, la prise d'essai a été de 1,2g environ. Dans les produits de réaction, la fraction α de molybdène présent à l'état de disiliciure a été déterminée, ce contrôle chimique étant complété par des examens radiocristallographiques destinés à préciser la nature des phases formées.

ESSAIS DU GROUPE I. (à durée constante)

La durée de réaction est fixée à 2 heures, la température variant de 1 000 à 1 100°C.

Les essais sont classés, ici, en quatre séries.

Série I - A

Les ampoules sont dégazées à température croissante, par paliers, jusqu'à 300°C, suivant les progressions de température et de pression indiquées ci-dessous:

Température T(°C)	Evolution de la Pression(mm/Hg) à T	Durée (heure) de maintien à T
25	→ 1.10 ⁻⁵	2
150	10 ⁻⁴ → 2.10 ⁻⁵	1
200	5.10 ⁻⁵ → 1.10 ⁻⁵	1
300	5.10 ⁻⁵ → 3.10 ⁻⁶	4

Après refroidissement, on scelle les ampoules sous un vide de 2.10^{-6} mm Hg.

Série I-B

Le mode opératoire est celui de la série précédente, complété, après refroidissement et maintien à la température ambiante sous vide de 2.10^{-6} mm Hg, par un dégazage de 2 h. à 300°C. La pression finale à cette température est alors voisine de 2.10^{-6} mm Hg.

Série I-C

Après pompage à froid, la température est portée, par palliers, jusqu'à 700°C en maintenant une pression inférieure à 10^{-4} mm Hg. Cette opération dure 15 heures. En fin de dégazage, le vide obtenu est de 2,5 à 3.10^{-6} mm Hg, à 700°C.

Série I-D

Les échantillons sont placés au fond de tubes de quartz fermés en communication avec le groupe de vide. Les mêmes types de tube sont utilisés pour ces réactions et pour la fabrication des ampoules scellées, dans les séries d'essais précédentes. Après dégazage à température croissante, la réaction est effectuée sous pompage continu. La pression de régime est voisine de 10^{-5} mm Hg.

RESULTATS

Les résultats ont été groupés dans le tableau (IV).

La figure (6), dans laquelle sont portées en abscisses les températures, et en ordonnées l'avancement de la réaction, fait

ressortir l'ensemble des résultats obtenus dans les différentes séries d'essais.

On constate, tout d'abord, que l'amélioration du dégazage entraîne une baisse de réactivité des poudres.

De plus, la courbe A présente une nette discontinuité. Ce phénomène est atténué quand on prolonge le dégazage et les variations de α relatives aux essais de la série I-C ne présentent pas cette anomalie.

L'existence d'une pression résiduelle dans les ampoules scellées semble donc entraîner une modification du processus de réaction.

On peut tout de même espérer que, dans la série I-C, le dégazage est suffisamment poussé pour éviter toute perturbation notable de la réaction pure molybdène-silicium par une impureté gazeuse.

En effet, les courbes C et D ont une allure similaire, et sous pompage continu, il ne peut y avoir d'activation par une impureté gazeuse.

Les différences de réactivité conduiraient alors à admettre que la siliciuration s'effectue, au moins en partie, par l'intermédiaire de la vapeur de silicium.

Dans les essais de la série I-D, on note la formation d'un miroir de silicium sur la partie froide du tube; cet effet de piège, qui confirme que la vaporisation du silicium n'est pas négligeable aux températures supérieures à 1 000°C, doit diminuer la vitesse d'un processus de siliciuration du molybdène par la vapeur de silicium.

L'influence des conditions de dégazage, mise en relief par les variations de réactivité, se manifeste d'autre part, par des différences d'aspect des produits de la réaction.

Dans ceux de la série I-A, on observe un gonflement important avec formation d'écaillés. Par contre, les comprimés des séries I-C et I-D ont conservé à peu près leur forme parallélépipédique initiale; ils n'ont pas subi d'extension notable et présentent un frittage à peu près normal.

ESSAIS du GROUPE II (à température constante)

Dans ce deuxième groupe, le développement de la réaction a été suivi en fonction du temps, à trois températures: 900, 1 000 et 1 100°C.

Deux modes de dégazage ont été utilisés.

SERIE II-A

Les conditions de préparation sont identiques à celles de la série A du premier groupe: les ampoules sont dégazées à température croissante jusqu'à 300°C.

Les températures de réaction ont été prises égales respectivement à 1 000 et 1 100°C.

Résultats (tableau V)

La figure (7a) représente les variations de ~~100d~~ en fonction du temps.

- A 1 100°C, le démarrage de la réaction est pratiquement instantané; la vitesse de cette dernière reste à peu près constante jusqu'à une valeur de ~~100d~~ voisine de 70%, puis diminue, ensuite, fortement.

- A 1 000°C, les résultats sont plus surprenants. Après deux heures de frittage, on ne trouve toujours pas de disiliciure. Ensuite la réaction démarre et la transformation est à peu près complète au bout de 3 heures.

Après le traitement thermique, les échantillons présentent le gonflement caractéristique des produits obtenus dans la série I-A.

SERIE II-B

La température maximum de dégazage est fixée à 150°C et la durée de cette opération à 2 heures.

Le vide final est de l'ordre de 10^{-5} mm Hg.

Ces conditions paraissent favorables, une amélioration très nette de la réactivité étant en effet enregistrée.

Les essais ont été effectués respectivement à 900, 1 000 et 1 100°C.

Résultats (Tableau V)

La figure (7b) montre que l'homogénéisation, très rapide, est pratiquement totale, après 15 mn à 1 100°C, et 30 mn à 1 000°C. A 1 000 et surtout à 900°C, on distingue nettement trois phases dans l'évolution de la réaction.

Au cours d'une première étape, dont la durée est d'autant plus grande que la température est plus basse, il n'apparaît pas de disiliciure. Ce composé se forme ensuite, à vitesse constante, jusqu'à obtention de taux élevés de molybdène transformé et au-dessus desquels la réaction se ralentit.

Dans ces essais, les comprimés se sont entièrement désagrégés. Ils gonflent au fur et à mesure de l'avancement de la réaction et donnent, à la fin de celle-ci, un tas de poudre volumineux occupant la totalité de la section du tube. De plus, le produit obtenu a une couleur gris foncé qui devient bleutée à 900°C.

IDENTIFICATION DES PHASES DANS LES PRODUITS DES REACTIONS SOUS VIDE. -

Dans les diagrammes de diffraction X des échantillons qui ont partiellement réagi, il est toujours possible d'identifier la présence des phases: Mo, Mo_5Si_3 , MoSi_2 et Si.

De plus, Mo_5Si_3 apparaît encore pour des valeurs de α correspondant à des taux de transformation élevés, alors que la présence de molybdène n'est plus décelable.

Il semble , d'autre part, que le siliciure Mo_3Si se forme initialement, ce composé n'étant plus visible en présence de MoSi_2 .

L'évaluation qualitative de l'intensité des raies caractéristiques des différentes phases nous a conduit aux conclusions suivantes:

- La formation de Mo_5Si_3 dépend des conditions opératoires; on observe, dans les essais du groupe I, qu'elle est d'autant plus importante que le dégazage est plus poussé.
- Elle est aussi fonction de la température de réaction: dans la série II-B , la proportion de Mo_5Si_3 , très faible à 900°C, croît notablement aux températures supérieures.

PRECISIONS SUR L'INFLUENCE DU DEGAZAGE -

Les différences de réactivité constatées entre les résultats d'essais ne comportant pas les mêmes conditions de dégazage nous ont incité à procéder à un examen complémentaire de cette question.

Des expériences ont montré que la réactivité est encore accrue dans des ampoules scellées après un dégazage de 45 mn à 150°C.

Comme le montrent les résultats ci-dessous, la siliciuration est pratiquement totale en un temps très court, à 900°C:

Durée de la réaction(mn)	100 α
10	83,5
20	96
30	97
45	98,5

Le disiliciure obtenu, très volumineux, a une couleur gris bleu très foncée.

A 1 000 et 1 100°C, la réaction est beaucoup trop rapide pour pouvoir être précisée. On note sur les parois des ampoules la formation d'un dépôt de couleur jaune brun; cette pellicule, qui ne comporte qu'une quantité très faible de matière, semble correspondre au produit de décomposition du monoxyde de silicium: elle en a la couleur et paraît être constituée d'un mélange de silice et de silicium.

Par contre, après un dégazage, même très long, effectué à température ordinaire, on n'observe plus d'activation. Dans certains cas, les produits de la réaction sont légèrement oxydés.

D'autre part, les ampoules étant dégazées en suivant le mode opératoire (durée:2 h., température croissante jusqu'à 150°C) utilisé dans la série II-B, l'activation disparaît si les comprimés sont placés dans une enveloppe de molybdène.

La surface du métal présente, à la fin de l'essai, des couleurs d'interférence imputables à un début d'oxydation: le tube de molybdène a piégé les gaz oxydants résiduels.

Plusieurs indices nous amènent donc à penser que l'activation est due à la présence de faibles quantités de gaz oxydants difficilement désorbés: oxygène ou, plus probablement, vapeur d'eau.

Le phénomène semble être, de plus, fonction de la pression de l'impureté; il disparaît quand le dégazage est suffisamment poussé, mais aussi lorsque la pression résiduelle est trop élevée.

INTERPRETATION

Nos résultats montrent que la cinétique de réaction "sous vide" des poudres de molybdène et de silicium peut être très différente selon les conditions opératoires. Ils mettent en évidence un phénomène d'activation lié au dégazage qui n'avait pas encore été signalé, à notre connaissance, et que nous avons tenté d'interpréter.

Il serait, en outre, souhaitable de préciser les conditions et le mécanisme de la réaction pure molybdène-silicium.

INTERPRETATION DES REACTIONS ACTIVEES

Les réactions activées posent deux problèmes d'interprétation relatifs, d'une part au processus d'activation, d'autre part à la cinétique de siliciuration.

PROCESSUS D'ACTIVATION -

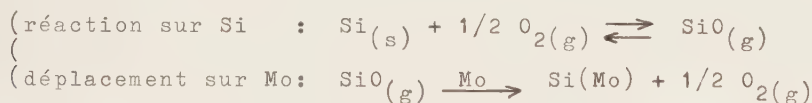
Les différences de réactivité observées en fonction des conditions de dégazage sont trop importantes pour que l'on puisse invoquer des effets de propreté ou de pureté des surfaces sur une réaction en phase solide: celle-ci est très improbable.

Par ailleurs, le vide semble toujours suffisamment poussé pour assurer la reproductibilité d'un processus molybdène-silicium vapeur.

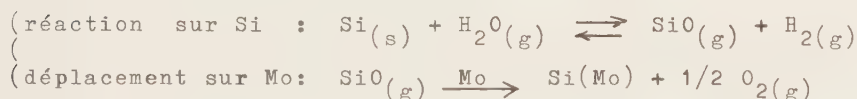
Ces phénomènes devraient donc être attribués à la réaction d'une impureté établissant un transport plus ou moins rapide de l'un des éléments à la surface de l'autre.

Nos observations sur l'influence du dégazage et la présence, dans certains cas, de produits de décomposition du monoxyde de silicium amènent à conclure que l'activation est due à de faibles quantités de gaz oxydants: oxygène ou vapeur d'eau. Si l'on tient compte des facilités respectives de désorption de ces deux gaz, la présence d'eau est plus probable.

Toutefois, la détermination de la nature de l'impureté ne nous paraît pas indispensable puisque un régime de transport de silicium par le monoxyde SiO peut s'établir indifféremment par l'un des processus suivants:



ou



On considère généralement que la formation du monoxyde de silicium a lieu à des températures supérieures à celles de nos essais. Il faut, tout de même, remarquer que les processus de transport peuvent déjà se produire dans un domaine où la pression d'équilibre du gaz porteur est très faible.

De plus, un phénomène de transport par SiO a déjà été observé à 1 000°C, par SCHAFER (47). En effet, si de la poudre de niobium est chauffée à cette température dans une ampoule de quartz scellée, contenant de faibles quantités d'hydrogène, on observe la réaction:



qui ne se produit plus dans un tube relié à un groupe de pompage. L'auteur explique cette réaction par un transport de la

silice, lié à l'équilibre :



Nous montrerons, d'autre part, qu'un transport très rapide de silicium sur le molybdène peut s'établir par l'intermédiaire du sous-chlorure SiCl_2 , à des températures auxquelles les pressions d'équilibre de ce composé dans le système $\text{Si} - \text{SiCl}_4$, sont faibles.

Par ailleurs, il suffit de très faibles quantités d'impuretés pour initier une réaction de transport qui se poursuivra jusqu'à égalisation des activités du solide dans les équilibres de déplacement.

Aussi, avons-nous envisagé la possibilité d'un autre mécanisme.

H.C.HAMAKER (48) a signalé un dégagement de gaz chlorhydrique à partir du verre chauffé sous vide à 400°C , attribué à la réaction:



Le chlorure de sodium est introduit dans la préparation du verre comme faible impureté dans le carbonate de sodium (4 kg de NaCl à la tonne de Na_2CO_3).

Les tubes utilisés sont préparés, sans addition de carbonate de sodium, à partir de silice, dite pure, qui ne contient pas plus de 10 ppm de sodium. Leur teneur en Cl^- , impureté du sodium, doit être infime.

La présence de gaz chlorhydrique même en quantité très faible pourrait initier une réaction de transport, que nous étudierons par la suite, fondée sur l'équilibre:



Nous avons vérifié que l'activation n'est pas modifiée dans des tubes dégazés préalablement à haute température. De plus, l'influence sur la formation d'HCl, du dégazage à basse température, s'expliquerait difficilement. Nous avons, en effet, montré l'existence de conditions de pression optimales pour le processus de transport: l'activation diminue quand on augmente le temps et la température de dégazage, mais disparaît aussi si le vide est insuffisant.

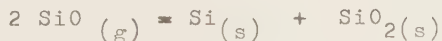
La pression résiduelle ne devrait pas influencer l'activation par HCl sauf si on envisage la possibilité d'oxydation des très faibles quantités de tétrachlorure de silicium, donnant lieu à la formation de chlorosiloxanes, qui stopperait le transport du silicium.

Par contre, le processus d'activation par SiO est étroitement lié à la pression du gaz oxydant et aux conditions de dégazage.

Considérons la réaction:



à la surface du silicium. Le flux de SiO étant une fonction croissante de la pression de ce composé sur le silicium, doit croître également en fonction de la pression d'oxydant. Toutefois, la pression de SiO est limitée par l'équilibre:



D'après les données de H.F. RAMSTAD (49), sa valeur d'équilibre est voisine de 8.10^{-3} mm Hg à 1 000°C; elle est donc suffisante pour initier un transport rapide du silicium sur le molybdène.

Par contre, la pression d'oxygène correspondant à la stabilité de la silice est, évidemment, très faible, voisine de 10^{-23} mm Hg ($\frac{H_2}{H_2O} \approx 10^{-6}$).

Nous sommes donc amenés à admettre qu'une partie des molécules résiduelles d'oxydant est toujours consommée sur le silicium avec formation de silice, avant que les conditions du transport soient atteintes.

Deux possibilités peuvent être envisagées, selon les conditions de dégazage et la concentration d'impureté :

- les grains de silicium sont alors isolés par une couche uniforme de silice; ce revêtement bloquera la réaction et sa disparition, très improbable, nécessiterait un abaissement de la pression d'oxygène à la valeur correspondant à la pression minimum de SiO_2 , à la température de réaction.
- L'oxydation des grains se limite à des sites préférentiels. Le système formé est le suivant: Si(s), SiO₂(s), gaz, qui correspond aux conditions optimales de formation de SiO.

CINETIQUE DE SILICIURATION-

Les courbes de la figure (7b), représentatives de l'avancement des réactions activées de la série II-B, nous fournissent des renseignements intéressants sur la cinétique de siliciuration:

On distingue, en effet, trois stades dans la réaction:

- une période de latence pendant laquelle le disiliciure n'apparaît pas,
- une étape de formation linéaire du disiliciure,
- une phase de ralentissement, à partir de taux de transformation déjà élevés et croissants avec la température.

Nous notons de plus qu'il se forme, au début de la réaction, du siliciure Mo_5Si_3 qui reste visible dans les produits presque totalement homogénéisés.

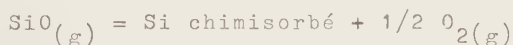
Tous nos essais de siliciuration en phase gazeuse de poudre de molybdène confirmeront ces phénomènes, qui font penser à un mécanisme de nucléation et de croissance du disiliciure.

Plusieurs processus interviennent dans les siliciurations activées, chacun pouvant influencer la cinétique globale. Dans le cas présent, les facteurs suivants peuvent être mis en cause:

- 1- la formation du monoxyde de silicium sur le silicium par la réaction:



- 2- L'influence possible des diffusions réciproques de SiO et de O_2 entre les grains de silicium et de molybdène,
- 3- la réaction à la surface des grains de molybdène:



qui doit dépendre de la nature de l'interface solide-gaz et de la cinétique de formation de la couche sous-jacente.

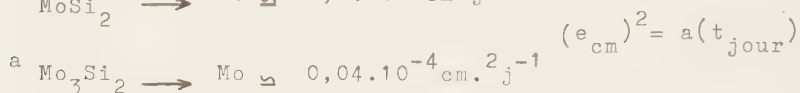
- 4- les diffusions réciproques du silicium et du molybdène dans les couches des siliciures éventuellement formés.

Avant d'aborder l'examen de nos résultats, nous rappelons les connaissances actuelles sur les processus de diffusion dans le couple $\text{Mo}_{(s)} - \text{Si}_{(s)}$; bien que très incomplètes, elles orientent et soutiennent notre interprétation.

Les données relevées dans une publication de FITZER(31) et

les observations de plusieurs auteurs (7,31,57), permettent de conclure que les vitesse de formation des trois siliciures, par diffusions réciproques du molybdène et du silicium, sont très différentes aux températures utilisées dans nos essais.

- FITZER (31) a déterminé, à 1 200°C , les valeurs suivantes des constantes paraboliques de croissance des couches formées dans le couple molybdène-silicium:



- La siliciuration du molybdène par diffusion à saturation, conduit presque exclusivement, à la formation d'une couche de MoSi_2 (7,31,57).

De plus, la très faible vitesse de croissance des sous couches est une propriété déterminante de la protection du molybdène par revêtement de disiliciure.

En effet, lors de l'utilisation, à haute température, de la pièce protégée, le disiliciure devient phase donneuse et le revêtement primitif pourrait disparaître.

..
BUCKLE(7) signale , à ce propos, qu'une couche de MoSi_2 de 25 microns, formée en une heure à 1 100°C, n'est transformée en Mo_3Si_2 qu'au bout de plusieurs centaines d'heures , à la même température.

Tenant compte de ces caractéristiques, nous avons envisagé une interprétation des différentes phases de la siliciuration.

Période de latence.

Il convient, tout d'abord, d'exploiter les propriétés du système, susceptibles de simplifier le problème posé.

- Nous notons ainsi que la solubilité du silicium dans le molybdène est très faible aux températures utilisées (12); nous pouvons alors négliger la réaction initiale sur le métal, ce dernier étant rapidement isolé par une couche de siliciure.

- Par ailleurs, nous ne tiendrons pas compte du siliciure Mo_3Si . Cette simplification ne doit pas intervenir dans l'interprétation qualitative que nous donnerons de nos résultats, ceux-ci ne permettant pas de définir complètement la période de latence.

Elle est, d'ailleurs, justifiée par la comparaison des propriétés des siliciures Mo_3Si et Mo_5Si_3 : la formation par diffusion de Mo_3Si est encore beaucoup plus lente que celle de Mo_5Si_3 et la faible différence d'activité du silicium dans les domaines à deux phases ($\text{Mo}-\text{Mo}_3\text{Si}$) et ($\text{Mo}_3\text{Si}-\text{Mo}_5\text{Si}_3$) doit favoriser l'apparition de Mo_5Si_3 à l'interface $\text{Mo}_3\text{Si-gaz}$.

Nous pouvons alors tenter une interprétation de la période de latence.

Nos résultats montrent que l'apport de silicium est trop faible, initialement, pour donner lieu à la formation de MoSi_2 .

Si les grains de molybdène sont isolés par une couche de Mo_5Si_3 , la siliciuration impliquera deux processus consécutifs:

- la réaction à l'interface $\text{Mo}_5\text{Si}_3\text{-gaz}$:



- les diffusions réciproques du molybdène et du silicium

dans la couche formée:



La chimisorption peut être le processus régulateur de la réaction globale. Elle déterminera, seule, la cinétique de croissance de la couche, et la fraction de la surface des grains, couverte de silicium chimisorbé, sera toujours très faible: une phase plus riche en silicium ne peut pas apparaître dans ces conditions.

Toutefois, ce régime ne se poursuivra que si les vitesses des diffusions solides restent très supérieures à la vitesse de la réaction superficielle. Nous savons que la constante de croissance parabolique de Mo_5Si_3 est faible et que le flux de diffusion dans une couche d'épaisseur e est inversement proportionnel à e : la diffusion peut donc intervenir rapidement.

Dans ce cas, la vitesse d'absorption du silicium par la couche diminuera en fonction de l'épaisseur déjà formée. Le degré de recouvrement de l'interface Mo_5Si_3 -gaz en silicium chimisorbé augmentera conjointement.

Ce paramètre peut être assimilé à une concentration en silicium et nous notons qu'une couche même monomoléculaire de silicium en surface peut jouer le rôle d'une phase donneuse. Dans le système étudié, il atteindra une limite, correspondant à la concentration d'équilibre du disiliciure, à partir de laquelle ce composé pourra se former.

Nous observerons ce processus de formation du disiliciure au cours de différentes études. Des essais de siliciuration du molybdène, à vitesse variable d'apport de silicium par la phase gazeuse, nous permettront de le préciser.

Formation de MoSi₂-

Pour interpréter la formation de MoSi₂, on peut envisager les processus suivants:

- sur MoSi₂ : $\text{SiO}_{(g)} = \text{Si chimisorbé} + 1/2 \text{ O}_2$
- diffusion dans MoSi₂ - réaction à l'interface Mo₅Si₃ :



La réaction globale étant linéaire, on doit admettre que la diffusion dans les couches de MoSi₂ formées sur les grains n'est jamais limitative.

Ces résultats ne sont pas surprenants; les vitesses de diffusion du molybdène et du silicium sont beaucoup plus grandes dans MoSi₂ que dans Mo₅Si₃ et les conditions expérimentales peuvent entraîner des processus de nucléation et de croissance favorables à la première et susceptibles d'augmenter encore leur différenciation: en effet, le gonflement important des poudres traduit une porosité et une division importantes des produits formés.

L'apport de silicium peut limiter la siliciuration qui dépendra alors du flux de SiO et du rendement de la réaction de surface.

Nous remarquerons que, pendant la formation de MoSi₂, l'épaisseur de la couche de Mo₅Si₃ doit se maintenir constante, par suite d'un équilibre entre sa transformation en MoSi₂ et sa croissance par réaction Mo-Si.

VALIDITE DE CETTE INTERPRETATION -

Notre interprétation suppose une réaction homogène de

tous les grains de molybdène. Il faut donc que le processus de transport s'établisse uniformément dans le mélange de poudres. On peut penser que cette condition est difficilement remplie dans des comprimés. Pourtant les essais d'activation par le tétrachlorure de silicium montreront que la cinétique de siliciuration reste la même pour des mélanges de poudres comprimés ou disposés en lit non tassé dans une nacelle. De plus, nous disposerons alors de données sur le système Si-SiCl₄, qui nous permettront de confirmer la validité de notre hypothèse.

DISCUSSION DE NOS RESULTATS -

Les résultats des essais de la série II-B sont très voisins de ceux obtenus par SAMSONOV(44) pour des réactions de mélanges de poudres (Mo-2Si) sous atmosphère stationnaire d'argon, dans un four préalablement dégazé.

Cet auteur ne précise pas les cinétiques mais donne les temps nécessaires à l'homogénéisation aux trois températures de notre étude.

Il estime qu'ils vérifient une loi d'Arrhénius et obtient des valeurs d'énergie d'activation et de constante de vitesse pour la formation du disiliciure par diffusion, en utilisant la relation:

$$\log_e \frac{1}{\tau} = A e^{\frac{-Q}{RT}}$$

Ses résultats sont les suivants:

Température d'homogénéisation °C	Temps nécessaire à l'homogénéisation τ (h)	Acm ² /sec.	Energie d'activation kcal/mole
900	2	56,1	36 840
1000	0,5		
1100	0,25		

Nous ne pensons pas que le tracé de $\log.\frac{1}{\alpha}$ en fonction de $\frac{1}{T}$ à partir des trois valeurs expérimentales ci-dessus puisse traduire avec certitude une relation linéaire.

Nous avons porté sur la figure (8) les résultats de SAMSONOV et les valeurs de $\log.k$ et $\log.\frac{1}{\alpha}$ tirées des courbes de la figure (6b), k étant la constante linéaire de formation du disiliciure que nous avons prise égale à ($\Delta\alpha/10$ mn) et α la durée de réaction totale obtenue en prolongeant jusqu'à $\alpha = 1$ les droites représentatives de l'avancement de la réaction.

On obtient des courbes très semblables mais qui ne sont certainement pas représentatives d'une loi de variation d'Arrhenius.

De toutes façons, l'énergie d'activation ainsi obtenue ne pourrait pas s'appliquer au processus de diffusion, non limitatif dans ces réactions; elle caractériserait exclusivement la réaction d'apport du silicium.

Nous reprendrons ce point après étude des réactions Mo-2 Si en présence de tétrachlorure de silicium; nous déterminerons alors une énergie d'activation pour la formation du disiliciure et nous préciserons sa signification.

MECANISME DE REACTION DES MELANGES DE POUDRES Mo-2Si

Les essais sous circulation d'argon et en ampoules scellées montrent la sensibilité de la réaction Mo-2 Si à un grand nombre de facteurs intervenant dans les conditions opératoires. Si celles-ci ne sont pas parfaitement précisées, la détermination du processus de siliciuration sera hasardeuse.

Dans les essais en ampoules scellées, par exemple, il est difficile d'affirmer que les dégazages, même prolongés, sont suffisants pour éviter une activation par une impureté adsorbée. Cette dernière doit être, tout de même, négligeable après le dégazage à très haute température et peut être exclue dans les essais sous pompage continu.

De même, pour qu'un équilibre de transport puisse s'établir sous argon, il faudrait que le flux gazeux soit imparfaitement purifié ou que les essais soient effectués en atmosphère statique d'argon, après un dégazage insuffisant de l'enceinte de réaction.

Or, nous constatons que quelles que soient les conditions expérimentales, les cinétiques de réaction, très semblables, paraissent impliquer, au moins partiellement, un processus solide-gaz. De plus, nous avons montré, à plusieurs reprises, que la vaporisation du silicium n'était pas négligeable ; l'apport du silicium vapeur sur le molybdène constitue certainement un processus important de la siliciuration.

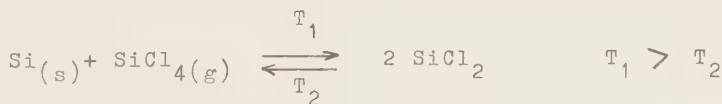
CHAPITRE III

REACTIONS ACTIVEES PAR TRANSPORT DU SILICIUM EN PHASE GAZEUSE

Il convenait de préciser le processus d'activation de la réaction de mélanges de poudres (Mo-2 Si) par transport du silicium en phase gazeuse.

Etudiant, ensuite, la siliciuration du molybdène par des composés chlorés du silicium, nous utilisons le système Si - SiCl₄ qui a donné lieu, par ailleurs, à quelques études fondamentales.

D'autre part, deux brevets (50) couvrent un procédé de siliciuration par transport du silicium dans un courant de SiCl₄. La réaction mise en jeu est la réaction de transport classique :



Le silicium porté à une température voisine de 1 300°C réagit avec le tétrachlorure de silicium avec formation de SiCl₂ qui se dismute ensuite sur le métal chauffé à 1 200°C environ.

Nous voulions vérifier que le seul abaissement d'activité du silicium dans le molybdène entraîne un déplacement de l'équilibre et qu'il est possible d'accélérer ainsi la réaction de

poudres de molybdène et de silicium portées à la même température.

Pour cette étude, deux modes opératoires ont été successivement adoptés:

- 1- Les poudres sont placées dans une enceinte préalablement dégazée où règne une pression de tétrachlorure de silicium,
- 2- La réaction a lieu sous une circulation d'halogénure dans un gaz neutre ou réducteur.

On a montré, en effet, à propos d'études de formation de silicium épitaxial, que les résultats des essais effectués respectivement dans des conditions statiques et dynamiques, pouvaient être très différents et que les derniers étaient difficilement interprétés.

Nos essais devraient donc dégager l'influence des conditions expérimentales et préciser l'effet éventuel de l'hydrogène sur le processus de transport.

Par ailleurs, la cinétique de réaction de mélanges (5 Mo-3 Si) permettra de confirmer notre interprétation des siliciures en phase gazeuse.

- REACTION Mo-2 Si sous PRESSION PARTIELLE DE SiCl_4 -

Mode opératoire -

Les conditions opératoires sont très voisines de celles des essais sous vide.

Les mélanges de poudres comprimés sont placés dans des tubes de quartz; ceux-ci sont soigneusement dégazés puis, mis en communication avec une réserve de tétrachlorure de silicium liquide, maintenue à une température constante qui détermine la pression de l'halogénure.

Les ampoules scellées ont toujours les mêmes dimensions:

longueur 8 cm, diamètres { extérieur: 10 mm,
 intérieur: 8 mm.

Elles sont chauffées dans un four régulé et la durée de réaction est comptée entre leur introduction et leur sortie, ces opérations étant effectuées aussi rapidement que possible.

Essais -

Les essais portent tous sur des échantillons de 1,2 g. environ.

La pression de SiCl_4 dans les ampoules à 25°C est égale à la tension de vapeur de l'halogénure à 0°C, soit 80 mm Hg.

On suit la formation du disiliciure en fonction du temps, à différentes températures comprises entre 700 et 900°C; la rapidité de la réaction exclut la possibilité d'une étude à des températures supérieures.

RESULTATS -

Les résultats sont classés dans le tableau (VI).

Les courbes de variations de α en fonction du temps aux différentes températures d'étude, sont représentées dans la figure(9).

Leur examen fait apparaître l'accroissement important de la réactivité en présence de tétrachlorure de silicium, qui permet d'abaisser d'environ 400°C, la température d'homogénéisation.

La cinétique de siliciuration est semblable à celles des réactions activées sous vide:

-Après une période d'induction d'autant plus longue que la température est plus basse, la formation du disiliciure démarre et se poursuit linéairement jusqu'à une valeur de α qui paraît être, elle-même, fonction de la température.

Les produits sont encore très gonflés et leur couleur, bleu foncé, à 800 - 950°C, devient presque noire à 700°C. Un examen microscopique confirme, d'ailleurs, que les grains sont beaucoup plus volumineux que ceux obtenus par les réactions sous vide poussé ou sous circulation d'argon.

Ces observations caractérisent des produits divisés et sont sans doute liées au mode de cristallisation.

Par contre, les analyses de phases ne permettent plus de déceler la présence des siliciures inférieurs Mo_5Si_3 et Mo_3Si , aussi bien pendant la période de latence que dans des produits partiellement siliciurés.

Processus de transport du silicium -

WIELAND et HEISE (51) ont observé par spectrographie, que le tétrachlorure de silicium réagit avec le silicium dès 800°C, en formant un sous-chlorure SiCl_2 . Des traces d'un autre produit de la réaction, SiCl , ont été décelées à 1 000°C.

H.SCHÄFER (52) a étudié le système $\text{Si} - \text{SiCl}_4$ dans le domaine de température 1 125-1 300°C. Il montre que la formation

de SiCl est très faible et que les seuls composés gazeux importants, en équilibre avec le silicium, sont alors SiCl_4 et SiCl_2 .

On peut donc logiquement interpréter l'accélération de la siliciuration par un transport du silicium en phase gazeuse par le sous chlorure SiCl_2 . L'abaissement d'activité du silicium dans le molybdène explique la suite de réactions:



Le tétrachlorure de silicium n'est pas consommé dans ce processus qui se poursuivra tant que le molybdène ne sera pas totalement siliciuré.

On remarque, en s'appuyant sur les résultats de SCHAFER, que les pressions d'équilibre de SiCl_2 dans le système $\text{Si}-\text{SiCl}_4$ sont faibles aux températures de 700 à 900°C.

Entre 1 125 et 1 300°C, les variations de la constante d'équilibre sont données par l'expression:

$$\log K_{2_{\text{mm}}} = 12,962 - 16,427 \frac{10^3}{T} \quad K_2 = \frac{p_{\text{SiCl}_2}^2}{p_{\text{SiCl}_4}}$$

Par extrapolation, on obtient les valeurs suivantes:

- à 800°C : $K_2 = 4,5 \cdot 10^{-3}$ mm Hg

- à 700°C : $K_2 = 1 \cdot 10^{-4}$ mm Hg.

Dans nos conditions opératoires, la pression d'équilibre reste alors inférieure au mm Hg.

Mais MONCHAMP (53) a montré que l'attaque du silicium par le tétrachlorure n'était pas négligeable, même à basse température, et pouvait être suivie par thermogravimétrie; il confirme ainsi qu'un transport peut s'établir avec des pressions très faibles du gaz porteur.

Cinétique de siliciuration-

Nous reprenons le modèle cinétique établi pour les siliciurations activées par transport du silicium par SiO , qui fait intervenir les processus suivants:

- apport
du
Silicium
- (1) - Formation de SiCl_2 sur le silicium par la réaction:
$$\text{Si} + \text{SiCl}_4 = 2 \text{SiCl}_2$$
- (2) - Diffusions réciproques de SiCl_2 et SiCl_4 entre les grains de molybdène et de silicium.
- (3) - Réaction à la surface des grains de molybdène:
$$2 \text{SiCl}_2 = \text{Si}(\text{Mo}) + \text{SiCl}_4$$
- (4) - Diffusions du molybdène et du silicium dans les couches des siliciures formés.

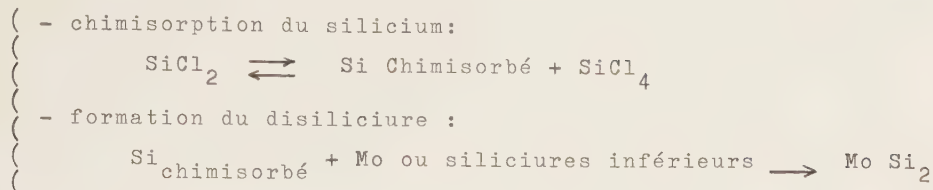
On observe, comme précédemment, une période de latence d'autant plus longue que la température est plus basse, suivie d'une formation linéaire de disiliciure.

Pendant la période d'induction, il n'est pas possible de déceler de réaction entre le molybdène et le silicium, mais on peut admettre que cette première phase correspond à l'apport, à la surface des grains de molybdène, d'une quantité de silicium suffisante pour initier l'apparition du disiliciure.

Nous savons que les siliciures Mo_5Si_3 et Mo_3Si se forment toujours difficilement et il est possible que la germination de ces composés ne puisse se produire, dans nos conditions opératoires, ou qu'ils n'apparaissent qu'en quantité trop faible pour être détectés par l'analyse de phase.

Ensuite, la formation linéaire du disiliciure peut être

interprétée par les deux réactions:



La cinétique linéaire implique une limitation de la réaction globale par l'apport de silicium.

Il n'est pas nécessaire, de ce fait, de préciser si la dismutation de SiCl_2 a lieu à la surface de MoSi_2 , suivie par une diffusion rapide du silicium, ou si la porosité de la couche de disiliciure permet l'accès de SiCl_2 à l'interface Mo ou $\text{Mo}_5\text{Si}_3\text{-MoSi}_2$.

Dans tous les cas, la vitesse de siliciuration doit traduire uniquement l'apport du silicium par la phase gazeuse.

Variations des paramètres de la réaction en fonction de la température.-

Deux paramètres caractérisent la cinétique de formation du disiliciure:

- la durée τ_L de la période de latence,
- la constante de vitesse k de la formation linéaire.

Nous avons précisé leurs variations en fonction de la température absolue T.

La figure (10) représente les variations de $\log_e \tau_L$ et de $\log_e k$ en fonction de $\frac{1}{T}$ qui paraissent linéaires et traduisent des énergies d'activation du même ordre, voisines respectivement de 50 et 51 kcal.

Il est toujours délicat de préciser la signification d'énergies de réactions impliquant plusieurs processus.

Dans le cas présent, les valeurs obtenues ne peuvent s'appliquer à des processus de diffusion puisque la vitesse de siliciuration est fonction uniquement de l'apport de silicium à la surface des grains de molybdène.

On peut alors écrire : $\frac{d\alpha}{dt} = k = \frac{v}{2}$

v étant la vitesse d'apport du silicium qui est liée à la réaction de transport et à la chimisorption du silicium.

Nous pouvons traduire les variations de v en fonction de la température par l'expression :

$$v \simeq K \exp \left[\frac{-Q_{tr} - Q_{ch}}{RT} \right]$$

Q_{tr} étant l'énergie d'activation de la réaction de transport de Si par $SiCl_4$,

Q_{ch} , l'énergie de la réaction à la surface des grains de molybdène,

K, une constante.

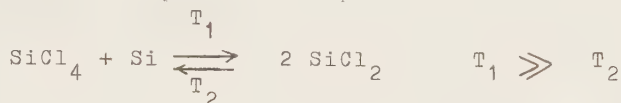
Par ailleurs, si la période de latence caractérise le temps nécessaire à l'apport sur le molybdène d'une quantité de silicium compatible avec l'apparition de $MoSi_2$, elle doit être aussi fonction de la réaction de transport.

Les énergies d'activation obtenues dans les deux cas doivent être, alors, très voisines.

De plus, nous remarquons l'analogie de nos valeurs avec celle qui a été déterminée par MONCHAMP (53); ce dernier suit l'attaque d'un disque de silicium sous des pressions partielles de tétrachlorure de silicium, dans une thermobalance du type

Mac Bain, dans laquelle un équilibre de transport s'établit entre le silicium placé dans un four et la partie froide du tube de réaction. Pour une pression de SiCl_4 de 112 mm de Hg, la valeur de l'énergie d'activation est de 49 kcal.

L'accord entre les valeurs obtenues, dans des conditions très différentes, respectivement pour la réaction:



et dans notre système de siliciuration du molybdène, bien que surprenant, peut avoir une signification.

Sa discussion et sa justification éventuelle nécessiteraient une détermination préalable du processus régulateur de la réaction de transport.

-ESSAIS SOUS CIRCULATION DE TETRACHLORURE DE SILICIUM
DANS DE L'HYDROGENE OU DE L'ARGON.-

Principe -

On suit la réaction de mélanges de poudres de molybdène et de silicium, chauffés dans un courant de tétrachlorure de silicium dilué dans de l'hydrogène ou de l'argon.

Mode opératoire -

L'appareil utilisé a été conçu pour l'étude de la siliciuration par phase vapeur. Nous le décrivons dans la 3ème partie au chapitre I .

Les poudres sont disposées en lit sans tassement dans une

nacelle plate en silice qui a les dimensions suivantes:

hauteur intérieure: 6 mm

diamètre intérieur: 15 mm

épaisseur de paroi: 1,5 mm.

Elles sont mises en température sous hydrogène ou argon pur.

Le début des réactions correspond à l'introduction du mélange gazeux dont le flux est défini, dans tous les cas, par les caractéristiques suivantes:

- débit du gaz porteur = $2 \cdot 10^{-3}$ mole/mn

- rapport molaire $\frac{\text{gaz porteur}}{\text{SiCl}_4} = 25$

A la fin des essais, on rétablit une circulation du gaz porteur pur.

Les échantillons de 300 mg, sont pesés avant et après réaction, et les produits formés sont contrôlés par un examen de phase et, dans certains cas, par une détermination du disiliciure.

1 - REACTION Mo - 2Si SOUS CIRCULATION de SiCl₄ - H₂

La siliciuration est encore fortement accélérée et nous suivons les réactions dans le domaine de température 700 - 850°C.

Les variations de poids des échantillons en fonction du temps, portées sur la figure (11), sont importantes aux différentes températures.

Elles mettent en évidence deux phases de réaction:

- la première, caractérisée par une fixation linéaire de silicium de la phase gazeuse, correspond à la formation du disiliciure.

Après l'apparition de ce composé, qui nécessite toujours un temps d'induction, les produits sont triphasés: Mo, Si, MoSi₂ et on ne peut jamais déceler la présence des

siliciures inférieurs Mo_3Si et Mo_5Si_3 .

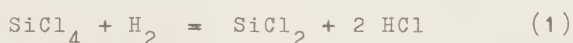
- Ensuite, la vitesse de siliciuration par la phase gazeuse diminue rapidement et s'annule quand tout le molybdène est transformé en disiliciure. Les échantillons contiennent alors de faibles quantités de silicium libre en excès.

L'aspect des produits formés est identique à celui déjà observé après siliciuration en phase gazeuse.

Processus-d'activation -

L'activation de la réaction peut encore être attribuée au transport du silicium sous forme de sous-chlorure SiCl_2 .

La présence d'hydrogène ne peut justifier une autre interprétation. En effet, le système $\text{SiCl}_4 - \text{H}_2$ donne lieu aux réactions suivantes:

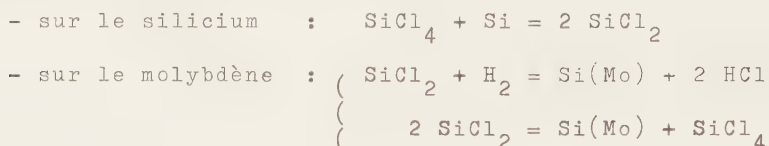


Mais, nous montrerons que, dans les mêmes conditions, une circulation de $\text{SiCl}_4 - \text{H}_2$ ne conduit à aucune siliciuration de poudres de molybdène ou de siliciure Mo_5Si_3 . La réduction du tétrachlorure de silicium est donc très faible à des températures aussi basses.

De plus, la présence de silicium doit déplacer l'équilibre (2) vers la formation de SiCl_2 et gêner ainsi la réaction (1).

Toutefois, nous devons remarquer que l'apport de silicium par la phase gazeuse n'est plus négligeable sur les mélanges molybdène-silicium. Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre relatif aux cinétiques de siliciuration par les chlorosilanes. Mais on peut, d'ores et déjà, envisager que l'hydrogène

réduise une partie du sous-chlorure formé sur le silicium. On aurait alors les trois réactions:



Dans le lit de poudres, le sous-chlorure doit se trouver à une pression supérieure à sa pression d'équilibre dans le flux gazeux; il pourrait être réduit partiellement en phase gazeuse, ce qui provoquerait un ralentissement de la siliciuration.

L'action de l'hydrogène ne doit tout de même pas modifier notablement le régime de transport.

Nous vérifions, en effet, sur la figure (12 a) que les temps d'homogénéisation des mélanges de poudres varient en fonction de la température selon une loi d'Arrhénius.

L'énergie d'activation de la siliciuration est encore égale à 50 kcal. , ce qui montre que la réaction de transport est toujours prépondérante et que les conditions opératoires ne modifient pas le processus réactionnel.

2 - REACTION Mo - 2 Si SOUS CIRCULATION de SiCl₄ - Ar .

La siliciuration, moins rapide, a été étudiée entre 900 et 1 010 °C.

On observe toujours une perte de silicium dans les produits de réaction, qui ne peut être attribuée qu'à une attaque par la phase gazeuse.

Les variations de poids des échantillons ont été suivies

en fonction du temps à chaque température. Elles sont représentées sur la figure (13 a) qui fait ressortir deux régimes de réaction:

- Le premier, qui correspond à la formation du disiliciure, se traduit par une attaque assez rapide et à peu près linéaire du silicium libre présent dans le lit de poudre. Les examens radiocristallographiques ne permettent pas de déceler la formation intermédiaire des siliciures Mo_3Si et Mo_5Si_3 .
- quand l'homogénéisation est complète, le disiliciure est encore attaqué par la phase gazeuse, mais faiblement.

On constate ,aussi, que les pertes de silicium augmentent rapidement en fonction de la température. Cet effet est normal si l'attaque est due à la réaction:



Pour préciser nos observations, nous avons suivi, à 1 010°C, la réaction de la phase gazeuse avec des poudres de disiliciure et de silicium. Les résultats sont représentés sur la figure (13 b).

Dans les deux cas, on assiste, pour des essais relativement courts, à une attaque linéaire en fonction du temps.

La vitesse de la réaction sur MoSi_2 est sensiblement égale à celle que l'on obtenait dans la deuxième phase de la réaction des poudres. Elle est donc ,dans nos conditions opératoires, caractéristique de la réaction du tétrachlorure de silicium sur un lit de disiliciure de molybdène.

On observe que le silicium est beaucoup plus rapidement attaqué seul qu'en mélange avec le molybdène, ce qui constitue

une nouvelle illustration de l'effet de piège du molybdène ou des siliciures non saturés en silicium.

Par ailleurs, la réaction de mélanges (5 Mo- 3 Si) donne lieu à la formation très rapide d'un produit triphasé: $\text{Mo} - \text{Mo}_5\text{Si}_3 - \text{MoSi}_2$. Ce mélange est plus faiblement attaqué par le tétrachlorure de silicium que le disiliciure pur. La cinétique sera confirmée et expliquée ci-après, dans une étude de la réaction 5 Mo - 3 Si sous circulation de tétrachlorure de silicium dans un flux d'hydrogène.

Ces divers résultats montrent bien l'importance de la formation de SiCl_2 dans le système $\text{Si}_{(s)} - \text{SiCl}_{4(g)}$, même à des températures relativement basses.

Toutefois, l'attaque par la phase gazeuse ne doit pas modifier notablement la réaction des poudres. En effet, les temps d'homogénéisation des mélanges Mo - 2 Si vérifient encore une loi d'Arrhénius; la figure (12 b), représentant la variation linéaire de $\log \tau$ en fonction de $\frac{1}{T}$, permet d'évaluer à 51 kcal, l'énergie d'activation de la réaction globale. Cette valeur confirme, encore, la prépondérance de la réaction de transport du silicium par SiCl_4 .

3 - REACTION 5 Mo- 3 Si SOUS CIRCULATION DE $\text{SiCl}_4 - \text{H}_2$ -

Principe -

Nous avons suivi, dans les conditions fixées précédemment, la réaction de mélanges de poudres de molybdène et de silicium en proportions molaires (5 Mo - 3 Si). dans un flux de $\text{SiCl}_4 - \text{H}_2$.

On pourrait alors prévoir une homogénéisation des échantillons en Mo_5Si_3 , ce dernier étant ensuite siliciuré progressivement en MoSi_2 par la phase gazeuse.

La cinétique de réaction peut, toutefois, être plus complexe.

Nous savons, en effet, que le siliciure Mo_5Si_3 se forme très difficilement à basse température; cette propriété est à la base de notre interprétation de la siliciuration du molybdène en phase gazeuse.

Les résultats de cette étude doivent donc nous permettre de juger de la validité de notre hypothèse.

Essais -

La réaction est suivie à 900 et 1 000°C, sur des prises d'essai toujours égales à (300 ± 1) mg.

Les échantillons fixent du silicium de la phase gazeuse. Nous mesurons leur gain de poids Δm après réaction et nous en déduisons la masse m de silicium dans les produits en ajoutant

$$\Delta m \text{ à la masse initiale fixée à } m_o = 300 \frac{{}^3\text{M}_{\text{Si}}}{3 \text{M}_{\text{Si}} + 5\text{M}_{\text{Mo}}}$$

Une analyse radiocristallographique précise les phases formées et on détermine la quantité de silicium combinée sous forme de MoSi_2 .

Résultats -

Nos résultats sont portés dans le tableau (VII).

Les courbes de la figure (14) permettent de faire le bilan du silicium dans les échantillons, au cours de la siliciuration.

Aux températures étudiées, une première réaction, trop rapide

pour être précisée, se traduit par la combinaison de la totalité du silicium présent dans les mélanges initiaux et par la formation d'un produit contenant les trois phases : Mo, Mo_5Si_3 , MoSi_2 .

Nous assistons ensuite, à une fixation linéaire du silicium de la phase gazeuse.

Les produits sont toujours triphasés et l'examen radiocristallographique semble montrer que le siliciure Mo_5Si_3 reste en quantité constante, alors que le disiliciure se forme aux dépens du molybdène. L'analyse chimique confirme que tout le silicium fixé par l'échantillon est combiné sous forme de disiliciure. La vitesse de formation de ce dernier est égale à la vitesse d'apport du silicium par la phase gazeuse et elle reste constante dans la limite de durée de nos essais.

De plus, la siliciuration des produits de la réaction initiale est identique à celle d'échantillons de poudres de Mo_5Si_3 pures.

La cinétique de siliciuration de Mo_5Si_3 en MoSi_2 par le tétrachlorure de silicium dans un courant d'hydrogène sera étudiée en détail dans la 3ème partie, au chapitre II. Dans des conditions expérimentales analogues, elle comporte toujours une première phase de fixation linéaire de silicium dont la vitesse ne dépend que des caractéristiques du flux gazeux.

Nous avons précisé ce processus sur des lits de poudres de Mo_5Si_3 placés dans la nacelle utilisée pour les réactions de poudres. Comme pour celles-ci, la circulation du mélange gazeux est définie par un débit d'hydrogène égal à 2.10^{-3} mole/mn et un rapport molaire $\frac{\text{H}_2}{\text{SiCl}_4} = 25$.

Nos résultats, portés sur la figure (14) montrent qu'à 900

et 1 000°C , les vitesses de fixation de silicium par Mo_5Si_3 et par les produits de la réaction $5 \text{ Mo} + 3 \text{ Si}$ sont égales .

Interprétation -

Nos résultats montrent qu'il est impossible de préparer le siliciure Mo_5Si_3 par cette méthode qui conduit toujours à la formation rapide d'un produit triphasé ($\text{Mo}, \text{Mo}_5\text{Si}_3, \text{MoSi}_2$), progressivement siliciuré en MoSi_2 par la phase gazeuse.

On ne peut cependant pas expliquer un tel processus solide-gaz par une hétérogénéité de la réaction initiale au niveau des grains. On pourrait admettre, en effet, que certains grains de molybdène sont totalement siliciurés alors que d'autres ne réagissent pas; mais, il faudrait aussi tenir compte de la possibilité d'une homogénéisation rapide par la phase gazeuse, par suite de l'attaque du disiliciure par le tétrachlorure de silicium au profit des grains n'ayant pas réagi.

On peut constater, de plus, que le produit de la réaction initiale se comporte vis-à-vis de la phase gazeuse comme du Mo_5Si_3 . Cette observation ne peut être mise en doute; nous montrerons, par la suite, que les cinétiques de siliciuration de Mo , Mo_5Si_3 et MoSi_2 sont très différentes.

Il faut donc admettre que la réaction initiale est identique sur tous les grains de molybdène qui sont rapidement isolés par une couche de Mo_5Si_3 et qui réagissent ensuite comme ce siliciure pur.

Notre interprétation du mécanisme de siliciuration du molybdène par une phase gazeuse s'applique donc à ces résultats et se trouve ainsi confirmée.

Si, initialement, la vitesse d'apport du silicium par la phase gazeuse limite la réaction globale de siliciuration des grains de molybdène, une couche de Mo_5Si_3 se formera à leur surface.

Les diffusions réciproques du molybdène et du silicium deviennent rapidement limitatives quand l'épaisseur de la couche augmente et elles ne peuvent plus compenser l'apport de silicium à l'interface Mo_5Si_3 - gaz.

L'enrichissement ainsi créé donne lieu à la formation de MoSi_2 .

La croissance de la couche de disiliciure, dans laquelle les diffusions sont rapides, sera limitée par l'apport de silicium, déterminé, soit par la phase gazeuse, soit par un processus d'interface.

L'étude de la siliciuration du molybdène par une phase gazeuse de silicium peut donc se ramener à un problème de cinétique d'une réaction métal-gaz donnant lieu à la formation de deux couches: une couche intermédiaire compacte et une couche superficielle poreuse.

Nous noterons encore qu'il n'est pas nécessaire, pour l'instant, de préciser si la couche externe est réellement poreuse, permettant l'accès des gaz à l'interface des deux couches ou si les diffusions solides y sont beaucoup plus rapides que dans la couche intermédiaire.

Dans les deux cas, la siliciuration est limitée par la phase gazeuse ou par une réaction de vitesse constante à l'une des interfaces MoSi_2 - gaz ou Mo_5Si_3 - MoSi_2 ; elle donnera lieu à une croissance linéaire de la couche MoSi_2 et l'épaisseur de la couche Mo_5Si_3 se maintiendra constante par suite d'un équilibre entre la formation de Mo_5Si_3 par combinaison

molybdène-silicium, et sa transformation en MoSi_2 .

Ce régime est bien défini dans le cas d'une géométrie plane. Dans un grain, il peut se trouver modifié, à partir de certains taux de réaction, sous l'influence de facteurs de forme.

Le mécanisme précédent explique donc nos observations sur la réaction des mélanges (5 Mo- 3 Si). Il sera encore confirmé par notre étude des siliciurations par le tétrachlorure de silicium dans un flux d'hydrogène.

TROISIEME PARTIE

SILICIURATION PAR FLUX GAZEUX

INTRODUCTION

De nombreux métaux et métalloïdes de haute pureté peuvent être obtenus par décomposition thermique ou par réduction de certains de leurs composés volatils.

Dès 1949, CAMPBELL(54) a envisagé, sous le nom de "Vapor Plating", les possibilités d'application de cette méthode à la formation de revêtements réfractaires sur des bases métalliques ou céramiques.

De nombreuses techniques, couvertes en majorité par des brevets, ont été ensuite mises au point pour la protection du molybdène par siliciuration en phase gazeuse, à partir, généralement, de tétrachlorure de silicium dans un flux d'hydrogène.

Toutefois, les mécanismes réactionnels sont encore mal connus et deux points essentiels restent à préciser. Le premier est le processus d'apport du silicium qui a donné lieu à des interprétations contradictoires, certains auteurs admettant une réaction de déplacement (55), d'autres estimant que la réduction par l'hydrogène est prédominante (56).

La nature des phases formées et la cinétique de croissance des couches paraissent d'autre part, très aléatoires, et, dans des conditions opératoires apparemment semblables, les résultats obtenus peuvent être très différents.

-Plusieurs auteurs (7,56,57) observent que le seul composé important est le disiliciure: la siliciuration suit

alors une loi parabolique traduisant la prédominance d'un processus de diffusion.

Par contre, CAMPBELL (55) signale la formation d'une sous-couche très épaisse de composition voisine de (MoSi); les lois de la diffusion pure ne s'appliquent plus à la cinétique de croissance des couches.

Notre étude, consacrée à la siliciuration de poudres, a pour double objectif de mettre en évidence le processus de la réaction de la phase gazeuse et de préciser nos précédentes observations sur la cinétique de siliciuration du molybdène.

- SILICIURATION DE POUDRES -

Des essais préliminaires effectués à partir de tétrachlorure de silicium, dans le domaine de température 700 - 1 100°C, ont fourni les renseignements suivants, utiles pour l'orientation de nos études:

- dans nos conditions opératoires, la réduction du tétrachlorure de silicium, très faible sur des échantillons de poudres inertes (SiO_2 , Al_2O_3), est fortement catalysée sur le molybdène;

- les siliciurations du molybdène n'entraînent jamais de pertes appréciables du métal: elles n'impliquent pas une réaction d'échange, ce qui est conforme aux prévisions thermodynamiques. De plus, une circulation de tétrachlorure de silicium dilué dans l'argon ne donne lieu à aucun dépôt de silicium: l'hydrogène est donc nécessaire à la réaction;

- enfin, les cinétiques de siliciuration paraissent assez complexes et tous les siliciures peuvent être formés.

Il convient donc, tout d'abord, de préciser la nature des produits de la réaction et la cinétique de siliciuration.

1 - Etude des mécanismes de siliciuration du molybdène

Nos essais, portant sur des poudres de molybdène et de siliciures Mo_5Si_3 et MoSi_2 , permettent de vérifier notre interprétation des homogénéisations de mélanges Mo-2Si par l'intermédiaire d'une phase gazeuse.

Ils sont effectués à 1 000°C, avec un flux d'hydrogène et de tétrachlorure de silicium riche en hydrogène ($\frac{\text{H}_2}{\text{SiCl}_4} = 25$).

Les considérations suivantes ont motivé le choix de ce mélange que nous avons utilisé dans de nombreux essais:

- Plusieurs auteurs ont montré qu'un large excès d'hydrogène favorise la réduction du tétrachlorure de silicium. Il nous a paru utile d'adopter ces conditions pour préciser la réaction d'apport sur le molybdène; les différences entre les cinétiques des siliciurations et celles des dépôts de silicium libre devraient être, alors, plus significatives d'un processus catalytique.
- Par ailleurs, une forte concentration d'hydrogène diminue considérablement certaines réactions parasites, qui auraient pu fausser les résultats de nos essais. En effet, les mélanges riches en tétrachlorure de silicium donnent lieu à la formation de produits de décomposition; ces derniers, très volumineux, peuvent obstruer le réacteur, au risque de modifier les conditions initiales de circulation du flux gazeux.

Notre étude confirme que la siliciuration d'échantillons de Mo_5Si_3 en MoSi_2 est déterminée par l'apport de silicium. Cette

propriété peut être utilisée pour préciser les réactions de la phase gazeuse.

2 - Etude de la réaction d'apport du silicium

La siliciuration du composé Mo_5Si_3 est suivie en fonction de la température. La constante linéaire de la réaction de chimisorption nous permet de déterminer le rendement de la siliciuration par la phase gazeuse.

Pour préciser la réaction d'apport, nous nous sommes inspirés des études cinétiques de formation de silicium à partir des chlorosilanes.

Deux composés chlorés, le tétrachlorure de silicium et le silicichloroforme, sont habituellement utilisés aux températures voisines de $1\ 000^\circ\text{C}$. Les cinétiques de leurs réactions, encore imparfaitement éclaircies, semblent impliquer plusieurs processus faisant intervenir le sous chlorure SiCl_2 . Ce dernier pourrait, en effet, se former comme produit intermédiaire de la réduction du tétrachlorure de silicium et par décomposition thermique du silicichloroforme.

Or, nous avons constaté que le sous chlorure de silicium est à l'origine de l'activation par SiCl_4 des frittages de poudres de molybdène et de silicium. On peut envisager que le processus de chimisorption du silicium s'effectue, dans tous les cas, suivant la réaction:



La comparaison des siliciurations par le tétrachlorure de silicium et le silicichloroforme, en atmosphère neutre ou réductrice, peut alors fournir des indications intéressantes à la fois sur les réactions des phases gazeuses et sur le processus de leur activation par le molybdène.

CHAPITRE I

TECHNIQUE OPERATOIRE

On suit la siliciuration d'échantillons de poudres de molybdène ou de siliciures par un halogénure de silicium dilué dans un flux de gaz inerte ou réducteur. A cet effet, on détermine les variations de poids des échantillons et on précise la nature des produits formés, en fonction du temps et de la température.

L'emploi d'une technique thermogravimétrique continue, qui aurait facilité notre étude, ne pouvait être envisagé: en effet, la formation incontrôlée de dépôts de silicium sur le creuset ou sur son support aurait pu fausser nos mesures.

La cinétique de siliciuration sera donc, chaque fois, déterminée par une série d'essais de durées croissantes.

1 - APPAREIL -

L'appareil est schématisé sur la figure (15).

Le gaz porteur est, tout d'abord, purifié par passage sur du cuivre à 500°C, puis séché dans deux colonnes chargées respectivement de perchlorate de magnésium et d'anhydride phosphorique.

Le saturateur d'halogénure est immergé dans un bain à température constante. Il est garni d'anneaux RASCHIG qui favorisent la saturation des gaz; il peut être isolé entre les expériences.

Le débit total du gaz porteur et le débit partiel qui traverse le saturateur, sont réglables et mesurés par des débitmètres à capillaire.

Le réacteur doit satisfaire à certaines conditions qui sont, dans une certaine mesure, contradictoires.

En effet, pour les réactions entre un gaz et un solide pulvérulent, le choix de la géométrie du creuset est important. Pour minimiser la diffusion intergranulaire du gaz, on doit choisir une nacelle peu profonde et de section assez grande pour une contenance suffisante.

Le tube de réaction aura, dans ces conditions, un assez gros diamètre et la circulation du mélange gazeux y sera considérablement ralentie.

Or, les études de formation de silicium, dans des conditions analogues, ont montré que la vitesse de passage des gaz dans le réacteur a une grande influence sur le rendement: un faible courant gazeux favorise les réactions de réduction et de décomposition thermique.

Nous souhaitons, au contraire, éviter des dépôts intempestifs de silicium sur les parois.

Aussi, avons-nous choisi un four très court, à enroulement de platine rhodié et dont la longueur utile est de 10 cm. De plus, dans les montages adoptés, les gaz arrivent jusqu'au voisinage de la nacelle, dans un tube de petit diamètre. Ils s'y échauffent, mais leur débit est suffisamment élevé pour qu'ils

ne réagissent pas.

La réaction ayant lieu , ensuite, préférentiellement sur l'échantillon, il y a toujours très peu de silicium sur les parois du réacteur.

Les nacelles utilisées sont en silice; leurs dimensions intérieures sont les suivantes: diamètre: 16 mm, hauteur: 6 mm.

Deux réacteurs nous ont donné satisfaction. Ils ont les mêmes caractéristiques:

- diamètre intérieur du tube d'arrivée : 8 mm
- diamètre intérieur du tube de réaction : 24 mm.

Le réacteur (I) est entièrement en silice. Il permet le montage d'un four mobile qui facilite les manipulations, mais son vieillissement est relativement rapide aux températures voisines de 1 000°C.

Le four est placé en position haute, lors de l'introduction des échantillons qui peuvent être maintenus dans une zone froide jusqu'à ce que l'appareil soit entièrement purgé. La même opération permet, à la fin des expériences, de refroidir les produits en atmosphère parfaitement contrôlée.

Ce système ne peut être envisagé pour le réacteur (II), qui est en mullite, matériau résistant aux températures élevées, mais très sensible aux chocs thermiques.

Le réacteur est prolongé, à la partie inférieure du four, par un long tube terminé par un réducteur de rodages. En limitant les risques d'entrée d'air, ce montage permet de déplacer progressivement la nacelle de la zone chaude vers la zone froide et vice versa.

En prenant quelques précautions, nous n'avons jamais eu

d'oxydation avec les débits utilisés.

A la sortie du réacteur, les sous-produits sont piégés dans un mélange neige carbonique - acétone.

Les halogénures peuvent être hydrolysés dans deux flacons laveurs à solution de soude, ce qui permet de contrôler le taux de saturation des gaz.

2 - MODE OPERATOIRE -

La prise d'essai est disposée en lit sans tassement dans la nacelle. Celle-ci est introduite dans le réacteur maintenu sous circulation de gaz neutre ou réducteur selon la nature des mélanges réactionnels étudiés.

La température est mesurée par un thermocouple placé dans la tige support de la nacelle.

Pendant les réglages des débits et la mise en température du saturateur, la manoeuvre du robinet 1 permet de dévier le mélange gazeux, une circulation du gaz porteur étant toujours assurée dans le réacteur en ouvrant le robinet 2.

En fin d'expérience, l'opération inverse est effectuée.

Le produit de réaction est pesé, puis soumis à un examen radiocristallographique, complété, dans certains cas, par une analyse chimique.

CHAPITRE II

MECANISME DE SILICIURATION

PRINCIPE -

Nous étudions successivement les siliciurations des composés MoSi_2 et Mo_5Si_3 , et du molybdène, sous forme de poudres, chauffées à $1\ 000^\circ\text{C}$ dans un flux d'hydrogène et de tétrachlorure de silicium.

Le molybdène n'est pas attaqué dans ces conditions et nos mesures d'augmentation du poids des échantillons en fonction du temps représentent les quantités de silicium déposées. Le débit et la composition de la phase gazeuse étant définis et constants, nous pouvons déterminer le rendement d'apport du silicium.

Nous suivons, de plus, la réaction des poudres en précisant la nature et la cinétique de formation des produits de leur siliciuration.

L'apport de silicium sur le disiliciure devrait caractériser essentiellement la réduction du tétrachlorure de silicium par l'hydrogène dans les conditions opératoires fixées. En effet, le disiliciure, qui ne peut pas réagir avec le silicium

déposé, n'aura aucun effet de déplacement sur la réaction de la phase gazeuse.

La cinétique de siliciuration de Mo_5Si_3 est, sans doute, très différente; la vitesse d'apport du silicium, qui sera combiné sous forme de MoSi_2 , peut être alors influencée par un processus de chimisorption, à moins que la diffusion dans le disiliciure formé ne limite la réaction globale.

La réaction d'apport sur le molybdène est difficilement prévisible, compte-tenu des possibilités de formation de trois composés qui sont liées à la vitesse de chimisorption du silicium.

Par contre, on peut s'attendre à retrouver, dans la cinétique de siliciuration, les processus impliqués dans les réactions $\text{Mo}-2\text{Si}$ activées par une phase gazeuse.

Les interprétations que nous en avons données pourraient alors être vérifiées et précisées.

ESSAIS -

Les expériences portent sur des prises d'essai variant de 50 à 500 mg, seules permises par la vitesse de réaction, d'une part, et par la contenance de la nacelle, d'autre part.

RESULTATS-

Nous avons suivi les variations de poids des différents échantillons en fonction du temps.

La reproductibilité de nos résultats s'est avérée satisfaisante avec des écarts inférieurs à 0,5 mg.

- Réaction sur MoSi_2 -

Le poids des échantillons croît linéairement en fonction

du temps, comme le montre la figure (16). Son augmentation, indépendante de la prise d'essai, correspond à du silicium libre que l'on peut déceler par analyse radiocristallographique.

Le disiliciure ne doit pas avoir un effet catalytique important sur la réaction de la phase gazeuse, car du silicium se dépose aussi sur la nacelle et sur les parois, dans la zone isotherme. Le rendement R de la réaction sur le disiliciure peut être déterminé par le rapport de la quantité de silicium déposée, à celle apportée, pendant le même temps, par l'influent gazeux. Il a une valeur très faible, $R_{\text{MoSi}_2} = 3 \%$, qui montre que le tétrachlorure de silicium est très peu réduit dans nos conditions opératoires.

Par contre, le trichlorure SiCl_3 doit alors se former en quantité non négligeable dans la phase gazeuse.

On observe, en effet, sur le tube, des dépôts importants de silicium amorphe et de composés de silicium et de chlore qui se présentent sous forme d'une mousse dont la couleur varie du jaune au brun.

Ces produits, déjà signalés dans des essais de réduction du tétrachlorure de silicium par l'hydrogène, se forment à partir de SiCl_2 selon un mécanisme assez complexe que SCHÄFER (58) a précisé.

SiCl_2 peut se polymériser en donnant une série de chlorures $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$ ou, en présence d'hydrogène, des composés du type de $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{20}\text{H}_2$, produit de la réaction:

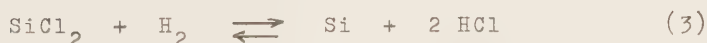


La décomposition thermique, à température croissante, de ces chlorures de hauts poids moléculaires, donne lieu à la formation de chlorures inférieurs $(\text{SiCl})_x$ dont le degré de polymérisation

(x) croît avec la température. Ensuite, ces composés perdent du chlore et se transforment finalement en silicium amorphe. Les produits très polymérisés sont des mousses jaunes; ils deviennent progressivement orangés, puis bruns, au fur et à mesure de leur appauvrissement en chlore.

Nos observations mettent donc en évidence l'existence d'une pression partielle importante de SiCl_2 dans le mélange $\text{SiCl}_4 - \text{H}_2$ à 1 000°C.

Nous vérifions que la réduction de SiCl_4 par l'hydrogène implique, au moins, les processus suivants:



et que la formation de silicium par la réaction (3) est très faible dans nos conditions opératoires.

Remarque:

La formation des produits polymérisés, que nous venons d'interpréter, est observée dans tous les essais de réaction $\text{SiCl}_4 - \text{H}_2$ en présence de MoSi_2 . En particulier, ces dépôts apparaissent dès que les mélanges $\text{Mo} - 2 \text{Si}$ sont homogénéisés et lorsque les échantillons de poudres de molybdène ou de Mo_5Si_3 sont totalement siliciurés en MoSi_2 par la phase gazeuse. Ils peuvent donc être très utiles pour indiquer la fin de ces réactions.

- Siliciuration de Mo_5Si_3 -

La figure (16) montre que l'apport de silicium par la phase gazeuse est alors beaucoup plus important.

Mo_5Si_3 est transformé progressivement en MoSi_2 et on ne trouve

jamais de silicium libre dans les produits obtenus. Le régime de réaction sur MoSi_2 , beaucoup plus lent, s'établit quand il ne reste plus de Mo_5Si_3 .

En début de réaction, le gain de poids est indépendant de la prise d'essai et croît linéairement en fonction du temps. On peut alors calculer le rendement de l'apport de silicium par la phase gazeuse : $R = 49,5 \%$.

Au bout d'un temps variable avec la prise d'essai, la vitesse de réaction diminue mais les allures des différentes courbes sont comparables.

Ces résultats seront discutés avec ceux des siliciurations du molybdène.

En effet, l'interprétation des réactions entre un solide pulvérulent et un gaz repose sur certaines hypothèses que nous devrons tout d'abord, justifier.

-Siliciuration du molybdène-

Les cinétiques de siliciuration, représentées sur la figure (17), semblent différentes selon l'importance des prises d'essai.

On distingue deux régimes dans les réactions des échantillons de poids supérieurs à 150 mg.

- Le premier, apparemment linéaire, correspond à la formation des siliciures Mo_3Si et Mo_5Si_3 . Il est d'autant plus long que la prise d'essai est plus grande, mais la vitesse d'apport du silicium reste la même. Mo_3Si , nettement visible dans les diagrammes des produits de réactions de courtes durées, disparaît progressivement au profit de Mo_5Si_3 .
- L'établissement du second régime correspond à l'apparition de MoSi_2 . Le silicium est ensuite fixé sous forme de disiliciure

mais le composé Mo_5Si_3 formé au cours de la première phase de siliciuration, subsiste en quantité sensiblement constante jusqu'à des taux de transformation élevés. Ainsi, les raies fortes de Mo_5Si_3 sont encore visibles sur les clichés de diffraction d'échantillons presque entièrement transformés en disiliciure, alors que le molybdène n'apparaît plus.

Ce processus se traduit, pour les différentes prises d'essai, par des courbes similaires à celles qui représentent la fixation de silicium par le siliciure Mo_5Si_3 pur: la vitesse de siliciuration est constante pendant un temps qui croît avec la masse initiale de l'échantillon et elle diminue en fin de réaction.

Pour les faibles prises d'essai ($m_0 = 100$ et 50 mg), il n'est plus possible de distinguer les deux régimes de siliciuration. Ces échantillons se comportent, dès le début, comme du Mo_5Si_3 pur et on observe que ce siliciure se forme encore en quantité importante. Par contre, on ne peut plus déceler le composé Mo_3Si .

INTERPRETATION

L'étude d'une réaction entre un lit de poudre et un gaz ne présente un intérêt que si elle apporte des précisions sur les réactions au niveau des grains.

Dans la littérature, des interprétations permettent de définir la progression de la réaction dans chaque grain à partir de la cinétique globale. Elles impliquent, toutes, certaines hypothèses, dont nous devons vérifier la validité, dans nos conditions opératoires.

-VALIDITE DES HYPOTHESES NECESSAIRES A UNE INTERPRETATION DE NOS RESULTATS.-

Comme l'a montré BARRET (59), il convient d'être très prudent lorsque l'on se propose d'exploiter les résultats d'une étude cinétique de réaction entre un gaz et un solide pulvérulent placé dans un creuset. En effet, les interprétations impliquent une répartition uniforme de la réaction globale sur tous les grains. On doit donc admettre que ceux-ci sont identiques, ce qui est, en général, vérifié statistiquement, mais aussi qu'ils réagissent tous de la même façon. Or, cette dernière hypothèse n'est plus valable si la vitesse globale de la réaction est limitée par la diffusion ou par l'apport du réactif gazeux à l'intérieur du lit de poudre.

Nos résultats montrent que les vitesses de dépôt du silicium sont très souvent indépendantes de la masse initiale des solides. La réaction est alors certainement limitée par l'apport de silicium par la phase gazeuse.

Il pourrait donc se former, à la surface du tas de poudre, un front réactionnel se déplaçant progressivement vers le fond de la nacelle au fur et à mesure de la saturation des grains en silicium.

Toutefois, nous n'avons jamais observé d'hétérogénéité dans les produits réactionnels. Nous pouvons, de plus, montrer que nos résultats ne correspondent pas à un processus faisant intervenir la géométrie de l'échantillon.

En effet, la nacelle utilisée pouvant être assimilée à un cylindre de faible hauteur par rapport à sa section, nous devons envisager la cinétique de progression d'un front réactionnel dans un tas de poudre de section constante.

Considérons le cas de la siliciuration de Mo_5Si_3 et supposons que, seuls, les grains superficiels réagissent jusqu'à transformation complète en disiliciure.

L'épaisseur de la couche siliciurée et, par suite, la quantité de silicium fixé, doivent, alors croître indépendamment de la masse totale et de sa fraction transformée. Leurs variations, en fonction du temps, seront linéaires, à moins que la diffusion intergranulaire de la phase gazeuse ne diminue progressivement la vitesse de réaction.

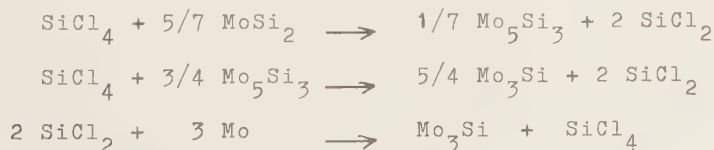
Au contraire, nous observons que la cinétique est liée à la masse initiale de Mo_5Si_3 et au taux de transformation

$$\alpha = \frac{m_{\text{Mo}_5\text{Si}_3} \text{ transformé}}{m_{\text{Mo}_5\text{Si}_3} \text{ initial}}, \text{ comme le montre la figure (18)}$$

De même, lors de la siliciuration du molybdène, le temps nécessaire à l'apparition de MoSi_2 devrait être constant et indépendant de la prise d'essai. On constate, sur la figure (17), que ce n'est pas le cas et nous préciserons que ce phénomène est lié à l'avancement de la siliciuration des grains.

Par ailleurs, des observations faites dans notre étude des réactions de mélanges de poudres de molybdène et de silicium nous conduisent à écarter l'hypothèse d'une réaction hétérogène des grains.

En effet, le transport du silicium par SiCl_4 est déjà très rapide à des températures aussi basses que 700 et 800°C. De plus, le disiliciure est attaqué par le tétrachlorure dès 900°C. De tels processus peuvent donc se produire dans le lit de poudre, en donnant lieu à une suite de réactions de transport du type :



jusqu'à ce que l'activité du silicium ait atteint la même valeur à la surface de tous les grains.

- SILICIURATION DE Mo_5Si_3 -

Nous appelons $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4, \alpha_5$ les fractions transformées en MoSi_2 des prises d'essai égales respectivement à $m_1 = 100\text{mg}$, $m_2 = 2 m_1$; $m_3 = 3 m_1$, $m_4 = 4 m_1$ et $m_5 = 5 m_1$.

Les variations des taux de transformation α_i en fonction du temps sont représentées sur la figure (18)

Elles sont toujours sensiblement linéaires jusqu'à une même valeur α_0 voisine de 0,4.

La quantité de silicium déposée par la phase gazeuse est la même par unité de temps sur tous les échantillons; pour une granulométrie donnée, elle se répartit, selon les prises d'essai, sur un nombre de grains $n_1, 2 n_1, 3 n_1, 4 n_1, 5 n_1$. Les temps nécessaires pour siliciurer une même fraction α des grains sont donc: $t_1, t_2 = 2 t_1, t_3 = 3 t_1, t_4 = 4 t_1, t_5 = 5 t_1$.

Cette siliciuration linéaire montre que les diffusions solides sont rapides dans les couches de disiliciure formées dans ces conditions, et que la réaction globale ne dépend que de l'apport de silicium par la phase gazeuse; elle confirme donc nos précédents résultats.

Toutefois, pour les valeurs de α_i supérieures à α_0 , la vitesse de siliciuration diminue progressivement.

Nous avons examiné les causes possibles de ce ralentissement:

- Les mesures des paramètres cristallins des phases Mo_5Si_3 et MoSi_2 dans les produits siliciurés à des taux variant de 0 à α_0 , n'ont pas fait apparaître de modification des

réseaux des deux siliciures. Par ailleurs, aucune phase nouvelle n'a jamais été détectée.

- Un frittage des poudres pourrait gêner la diffusion intergranulaire de la phase gazeuse, mais il devrait être progressif en fonction de la durée de chauffage.

Au contraire, le phénomène observé apparaît pour un même taux de siliciuration et à des temps proportionnels aux prises d'essai.

- L'avancement de la réaction entraîne des variations importantes des aires respectives de la surface des grains résiduels et de l'interface solide-gaz.

On note aussi que la fraction réactive de l'échantillon diminue rapidement.

La modification de ces facteurs peut influencer la réaction globale par l'intermédiaire de la chimisorption du silicium ou du processus de diffusion.

Une évolution du processus solide s'avère, tout de même, improbable, après examen de l'ensemble de nos résultats.

Elle aurait dû se manifester au cours des homogénéisations de mélanges (Mo-2 Si), activées par transport du silicium en phase gazeuse, qui étaient pourtant caractérisées par des cinétiques de formation du disiliciure, linéaires jusqu'à des taux élevés de transformation du molybdène.

Nous pouvons, par contre, remarquer que les conditions d'apport du silicium dans les études respectives sont très différentes, et expliquer ainsi nos observations:

- les homogénéisations de mélanges de poudres s'effectuent en enceintes isothermes de faible volume, sous une pression stationnaire de tétrachlorure de silicium; ces conditions permettent l'établissement d'un régime de transport, apparemment limité par la réaction sur le silicium,

et qui détermine la réaction globale.

- l'apport de silicium par un flux gazeux ($\text{SiCl}_4\text{-H}_2$) doit être très sensible à l'effet global de déplacement du solide qui peut diminuer quand la siliciuration du lit de poudre est déjà avancée.

SILICIURATION DU MOLYBDENE

Contrairement aux observations de FITZER (31) sur des siliciurations de poudres de molybdène par une phase gazeuse très riche en silicium (25% de SiCl_4), nos essais ne donnent pas lieu à la formation directe du disiliciure.

Avec le flux gazeux utilisé, les produits de réaction contiennent toujours des siliciures inférieurs. De plus, il est clair, au moins pour les prises d'essai importantes, que les siliciures se forment successivement dans l'ordre de leur enrichissement en silicium.

Le disiliciure apparaît après un temps de réaction d'autant plus long que la masse initiale et la surface du molybdène sont plus grandes. La cinétique de sa formation est, ensuite, identique à celle de la siliciuration des poudres de Mo_5Si_3 .

Ces résultats confirment, en tous points, les cinétiques de siliciuration du molybdène observées dans les essais d'homogénéisation de mélanges (Mo-Si) par une phase gazeuse de silicium. Ils nous permettent de vérifier et de préciser les interprétations que nous en avons données.

Nous avons attribué la cinétique initiale, correspondant à la formation de siliciures inférieurs, à une réaction faisant intervenir deux processus consécutifs:

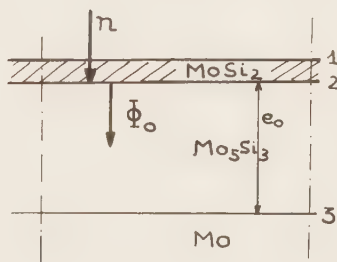
- la chimisorption du silicium à l'interface $\text{Mo}_5\text{Si}_3\text{-gaz}$
- la diffusion dans la couche de Mo_5Si_3 formée.

On peut expliquer la "période de latence" en considérant que la réaction de surface donne lieu à la formation de germes de MoSi_2 .

La densité de ces germes sera déterminée par une compétition entre l'apport de silicium et son absorption par la couche Mo_5Si_3 , et le degré de recouvrement en MoSi_2 doit croître de 0 à 1 en fonction du ralentissement de la diffusion.

L'apparition d'une couche monomoléculaire de MoSi_2 doit correspondre au stade de réaction , représenté sur la figure ci-contre et que nous pouvons caractériser sur un élément de surface unitaire.

Le degré de recouvrement en MoSi_2 de l'interface 2 est égal à l'unité et des germes de silicium ne peuvent pas encore occuper une partie de la surface 1. Le nombre de molécules de silicium chimisorbées à l'instant t doit être :



$$n = g \gamma_{\text{MoSi}_2}$$

- g : nombre de chocs de molécules gazeuses "actives" par unités de surface et de temps
- γ_{MoSi_2} : probabilité de dépôt de silicium lors d'un choc sur surface libre de MoSi_2

La diffusion dans la monocouche doit être rapide; de plus, le degré de recouvrement de l'interface 2 étant constant, un régime stationnaire est atteint, qui implique :

$$\Phi_0 = n$$

Le flux Φ_0 de diffusion dans la couche de Mo_5Si_3 correspond

à une épaisseur e_0 de cette couche, par la relation:

$$\Phi_0 = \frac{K}{e_0} \quad K, \text{ constante.}$$

L'épaisseur e_0 sera définie par: $e_0 = \frac{K}{n} = \frac{K}{g \gamma_{\text{MoSi}_2}}$

Elle sera donc inversement proportionnelle à la vitesse d'apport sur surface libre de MoSi_2 .

Nous notons que, si la croissance de la couche MoSi_2 reste limitée par l'apport de silicium par la phase gazeuse, l'épaisseur de la couche intermédiaire doit se maintenir constante, $e = e_0$.

Dans nos essais de siliciuration d'échantillons de masses initiales m_1, m_2, m_3, m_4, m_5 égales respectivement à 150, 200, 300, 400 et 500 mg, la vitesse d'apport global de silicium reste constante.

La vitesse d'apport sur chaque grain est inversement proportionnelle au nombre de grains et, par conséquent, à la prise d'essai.

Supposant que la surface des grains est la même, dans tous les cas, à l'instant d'apparition d'une monocouche de MoSi_2 , les épaisseurs e_{0i} doivent être liées aux prises d'essai m_i par une relation linéaire:

$$e_{0i} = a m_i \quad (1) \quad -a, \text{ constante.}$$

Les épaisseurs e_{0i} sont déterminées à partir des taux de transformation α_{0i} par l'expression:

$$e_{0i} = r_0 \left((1 - \alpha_{0i} + \alpha_{0i} \lambda)^{1/3} - (1 - \alpha_{0i})^{1/3} \right)$$

avec : $\lambda = \frac{V_{\text{Mo}_5\text{Si}_3}}{5 V_{\text{Mo}}}$

La figure (19) permet de comparer les variations expérimentales de $\frac{e_{oi}}{r_o}$ en fonction de m_i et celles de la fonction (1), calculées à partir des valeurs ($e_{o_4}, m_4 = 400 \text{ mg}$)

L'accord avec notre interprétation s'avère satisfaisant; nous devons considérer, en effet, que nos essais sont effectués sur des particules très petites dont la géométrie évolue au fur et à mesure de l'avancement de la réaction; de plus, les résultats relatifs aux faibles prises d'essai sont assez peu précis.

Nous avons aussi représenté les variations des durées t_i de la première phase de siliciuration. Elles s'avèrent assez voisines de celles d'une fonction du type:

$$t_i = b m_i^2 \quad (2); b, \text{ constante.}$$

Le mécanisme envisagé ne permet pas, en général, de définir, simplement, la cinétique de croissance de la couche de Mo_5Si_3 ;

il est, tout de même, logique d'envisager que la loi de variation de e en fonction du temps, traduise, entre autres, le processus de diffusion, par un terme en $t^{1/2}$.

De plus, la relation (2) serait vérifiée si la vitesse de chimisorption du silicium restait constante pendant toute la durée de formation de la couche de Mo_5Si_3 .

Nous montrerons que cette éventualité est parfaitement plausible et qu'elle peut être retenue dans le cas du système étudié.

Nous pouvons alors caractériser très simplement le mécanisme d'enrichissement en silicium à l'interface Mo_5Si_3 - gaz.

Il suffit pour cela de comparer le temps t_o de formation par diffusion d'une couche de Mo_5Si_3 d'épaisseur e , et le temps t_1 nécessaire à l'apport en surface d'une quantité de silicium équivalente au Mo_5Si_3 formé.

Les variations de t_o et t_1 sont données par les relations suivantes:

$$t_0 = \frac{e^2}{K} \quad -K, \text{ constante relative à la diffusion}$$

$$t_1 = \frac{e}{k} \quad -k, \quad " \quad " \quad \text{à la réaction de surface.}$$

Dans le cas étudié, t_1 est, initialement, inférieur à t_0 .

La figure ci-contre illustre le mécanisme de formation de MoSi_2 :

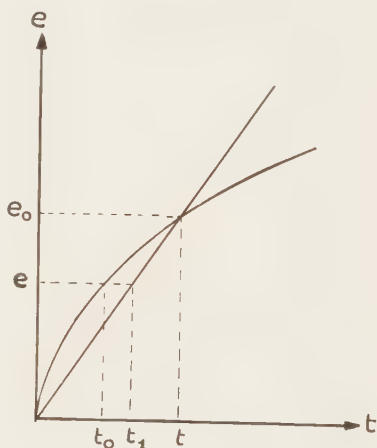
En effet:

- quand $e < e_0$, $t_0 < t_1$

le silicium est rapidement absorbé par la couche de Mo_5Si_3 - La réaction globale est linéaire.

- quand $e > e_0$, $t_1 < t_0$

la vitesse de diffusion n'est plus suffisante pour compenser la vitesse d'apport et l'enrichissement en MoSi_2 à la surface sera très rapide.



On peut donc considérer que l'apparition du disiliciure correspondra à l'épaisseur e_0 .

Le temps de formation de cette couche est déterminé par:

$$t = \frac{e_0}{k} \quad \text{et} \quad e_0 = \frac{K}{k}$$

Dans nos différents essais: $t_1 = \frac{e_{0i}}{k_i} = \frac{K}{k_i^2}$

d'où: $\underline{t_i = b m_i^2}$, b, constante.

Dans notre interprétation, nous avons négligé la formation du siliciure Mo_3Si . Nous notons, toutefois que le mécanisme en-

visagé peut être appliqué de la même manière aux formations successives de trois couches composées respectivement de Mo_3Si , Mo_5Si_3 , MoSi_2 .

PROCESSUS D'APPORT DU SILICIUM -

La comparaison des cinétiques d'apport du silicium sur les différents échantillons de MoSi_2 , Mo_5Si_3 et molybdène, peut nous fournir certaines indications sur les réactions de la phase gazeuse.

On note, tout d'abord, que la réaction sur échantillons de MoSi_2 est linéaire et que le rendement de dépôt de silicium est très inférieur au rendement d'équilibre de la réduction du tétrachlorure de silicium par l'hydrogène, à la même température.

La cinétique de siliciuration d'échantillons de Mo_5Si_3 est, au moins pendant un certain temps, linéaire et indépendante de la prise d'essai: la réaction est donc limitée par le flux total des molécules gazeuses "actives" arrivant dans le lit de poudre.

L'absorption très rapide du silicium dans la couche de disiliciure formée peut être expliquée par une porosité de cette couche aux gaz réactifs ou par une vitesse de diffusion solide élevée.

Dans les deux cas, on peut tout de même considérer que l'apport de silicium est dû à une réaction sur surface libre de MoSi_2 :

- dans le premier, l'interface Mo_5Si_3 - MoSi_2 doit être isolée par une couche, au moins monomoléculaire, de disiliciure,
- dans le deuxième, l'interface MoSi_2 -gaz doit rester totalement libre de silicium chimisorbé.

La probabilité de dépôt de silicium par une molécule active restera constante et égale à γ_{MoSi_2} .

Si le flux total n de molécules gazeuses ne varie pas, la vitesse

de siliciuration globale, proportionnelle à $n\gamma_{\text{MoSi}_2}$, sera constante.

Cette cinétique peut alors représenter le potentiel d'apport de silicium par le flux gazeux, dans les conditions opératoires choisies.

Par contre, la siliciuration du molybdène en Mo_5Si_3 est une réaction complexe. On peut, toutefois, donner une interprétation qualitative du processus de chimisorption, en reprenant le mécanisme précédemment exposé.

Les probabilités, $\gamma_{\text{Mo}_5\text{Si}_3}$ et γ_{MoSi_2} , de dépôt de silicium par la phase gazeuse lors de chocs respectifs sur Mo_5Si_3 et MoSi_2 , peuvent être très différentes: $\gamma_{\text{Mo}_5\text{Si}_3} \gg \gamma_{\text{MoSi}_2}$

La vitesse de chimisorption du silicium sera une fonction décroissante du degré de recouvrement de l'interface Mo_5Si_3 - gaz par les germes de MoSi_2 ; ce paramètre croissant de 0 à 1 avec le ralentissement des diffusions solides, la vitesse de chimisorption doit diminuer de $n\gamma_{\text{Mo}_5\text{Si}_3}$ à $n\gamma_{\text{MoSi}_2}$.

Si, au contraire, $\gamma_{\text{Mo}_5\text{Si}_3}$ est peu différent de γ_{MoSi_2} , la vitesse d'apport doit être à peu près indépendante du degré de recouvrement par le disiliciure; elle sera sensiblement constante et voisine de $n\gamma_{\text{MoSi}_2}$, n représentant toujours le flux gazeux.

Il semble que l'on puisse retenir cette dernière éventualité pour l'interprétation de nos résultats.

En effet, la figure (17) montre que la cinétique globale d'apport de silicium pendant la première phase de siliciuration est sensiblement linéaire et assez peu différente de celle qui caractérise la formation du disiliciure.

Une compétition entre un apport à l'interface linéaire et une diffusion dans la couche formée expliquerait aussi la relation observée entre la durée de siliciuration en Mo_5Si_3 et la vitesse d'apport du silicium.

L'équilibre du flux de silicium de part et d'autre de l'interface Mo_5Si_3 -gaz impliquerait alors une relation du type:

$$t_i = \frac{K}{k^2} = \frac{K}{(n\gamma_{\text{MoSi}_2})^2}$$

Nous noterons, en conclusion, qu'il ne peut être question d'appliquer aux différentes phases de siliciuration, un calcul de déplacement de l'équilibre de la phase gazeuse par abaissement de l'activité du silicium dans les trois domaines à deux phases du système Mo-Si.

ESSAI D'INTERPRETATION DES SILICIURATIONS EN PHASE
GAZEUSE DU MOLYBDENE MASSIF

Le mécanisme réactionnel établi sur molybdène pulvérulent, est applicable aux siliciurations en phase gazeuse du métal massif, effectuées avec un apport très lent de silicium.

Il en est ainsi pour le procédé préconisé par L.F. VERKHOROBIN et V.E.IVANOV (65 a,b):

- l'échantillon de molybdène est placé, avec de la poudre de silicium, dans une enceinte préalablement dégazée, portée à des températures comprises entre 1 100 et 1 350°C; la siliciuration est assurée par la vaporisation du silicium.

Nous avons appliqué cette méthode dans une série d'essais à 1 200°C, qui nous a permis de vérifier que l'avancement de la réaction conduit aux formations successives des couches de Mo_3Si , Mo_5Si_3 et MoSi_2 .

Les auteurs précédemment cités, signalent, de plus, qu'après l'apparition du disiliciure en surface, la siliciuration se poursuit au moins pendant un certain temps, par une croissance linéaire de la couche externe, sans modification notable de la couche intermédiaire.

Nos résultats permettent d'interpréter les précédentes observations; nous devons noter, toutefois, qu'ils ne concernent que le cas particulier d'une réaction métal-gaz donnant lieu aux formations successives d'une couche compacte et d'une couche poreuse.

Au bout d'un temps de siliciuration plus ou moins long suivant la vitesse d'apport, on sera amené à tenir compte du processus

de diffusion dans la couche de disiliciure formée.

Le mécanisme réactionnel deviendra alors beaucoup plus complexe:

- la diffusion dans la couche externe ralentira la chimisorption du silicium qui ne pourra plus être considérée comme une réaction sur surface libre de disiliciure,
- de plus, l'équilibre déterminant l'épaisseur de la couche de Mo_5Si_3 sera déplacé au fur et à mesure du ralentissement du flux de silicium atteignant l'interface Mo_5Si_3 - MoSi_2 .

La résolution de ce problème semble difficile, mais l'intérêt des connaissances qu'elle pourrait apporter pour l'interprétation des nombreux procédés de siliciuration en phase gazeuse, justifie une étude que nous espérons pouvoir entreprendre.

Nous préciserons, enfin, que la technique de cémentation en phase gazeuse, n'exclut pas l'établissement d'un régime diffusionnel.

Celui-ci doit déterminer la siliciuration si la vitesse d'apport par la phase gazeuse est suffisamment élevée pour que la concentration de la couche de silicium chimisorbé soit toujours supérieure à la concentration d'équilibre du disiliciure.

Un régime diffusionnel impliquera une croissance parabolique de la couche de disiliciure et la formation des siliciures inférieurs restera très faible.

Nous avons pu observer que, dans certaines conditions, les siliciurations par un flux ($\text{SiCl}_4\text{-H}_2$) d'échantillons massifs de molybdène, immergés ou non dans de la poudre de silicium, obéissent à la même cinétique parabolique; le gain de poids en 1 heure à 1 000°C, correspond à une couche de disiliciure d'épaisseur 20 microns. Les résultats de ces essais, très voisins de ceux obtenus par FITZER (31), sont, sans doute, relatifs à un processus de diffusion pure, à saturation.

CHAPITRE III

REACTIONS D'APPORT DU SILICIUM PAR DES CHLOROSILANES

PRINCIPE-

Nous avons observé que, dans une première phase de réaction, la siliciuration de Mo_5Si_3 , à $1\ 000^\circ\text{C}$, par un mélange $\text{SiCl}_4 - \text{H}_2$, obéit à une loi linéaire.

Les diffusions solides dans la couche de disiliciure formée ne semblent pas intervenir dans la réaction globale qui doit être limitée par la chimisorption du silicium.

De plus, la quantité de silicium fixée par unité de temps est indépendante de la surface du solide: elle pourrait donc représenter le potentiel d'apport de silicium par la phase gazeuse.

L'étude de la réaction en fonction de la température peut fournir des renseignements sur l'action catalytique du solide, mais aussi sur la cinétique de réduction du tétrachlorure de silicium.

Une étude similaire de la siliciuration de Mo_5Si_3 , par une phase gazeuse neutre ou réductrice contenant du silicichloroforme, doit permettre des comparaisons intéressantes.

En effet, le silicichloroforme donne lieu dans le domaine des tem-

pératures voisines de 1 000°C, à une série de réactions mettant en jeu le tétrachlorure de silicium, le silicium et le sous-chlorure SiCl_2 .

Essais -

Nous avons suivi les siliciurations de Mo_5Si_3 par les mélanges suivants:

Mélanges	Débit gaz porteur mole/mn	Composition molaire (<u>gaz porteur</u>) chlorosilane
$\text{SiCl}_4 - \text{H}_2$	2.10^{-3}	25
$\text{SiHCl}_3 - \text{H}_2(\text{I})$	-	25
$\text{SiHCl}_3 - \text{H}_2(\text{II})$	-	8
$\text{SiHCl}_3 - \text{Ar}$	-	25

Les réactions de ces différents flux sur des échantillons de disiliciure ont fait l'objet d'une étude parallèle.

Les cinétiques de dépôt de silicium libre pourront être utilement comparées à celles des siliciurations par les mêmes phases gazeuses.

Mode opératoire -

Nous devons nous assurer que les changements de composition de la phase gazeuse et de la température de réaction ne modifiaient pas la cinétique de siliciuration.

Nous avons donc suivi les variations de poids, en fonction du temps, d'échantillons de siliciure de 300 et 400 mg, dans les différents mélanges gazeux, à plusieurs températures de nos

domaines d'étude .

Les résultats obtenus montrent que la réaction présente toujours une cinétique initiale linéaire et indépendante de la prise d'essai. La vitesse de siliciuration diminue à partir d'un taux de transformation α toujours très voisin de 0,4 ; α_T paraît tout de même croître faiblement quand on élève la température, mais la précision des mesures ne nous permet pas d'être affirmatif sur ce point.

Par ailleurs, cette étude nous a aidé à déterminer les conditions des autres essais, effectués pour chaque mélange gazeux, à des intervalles de température d'environ 20°C.

Nous calculons, chaque fois, le rendement d'apport par la phase gazeuse $R = \frac{100 \text{ Si fixé par unité de temps}}{\text{flux de Si dans la phase gazeuse}}$, à partir de la constante linéaire de siliciuration déterminée par trois essais.

RESULTATS

Nos résultats sont illustrés par la fig.(20) qui représente les variations du rendement R en fonction de la température de réaction, dans les différentes conditions d'essais.

Nous tenterons de les interpréter à l'aide des connaissances acquises sur les réactions des chlorosilanes SiCl_4 et SiHCl_3 dans ce domaine de température.

INTERPRETATION

CONNAISSANCES RELATIVES AUX REACTIONS DE FORMATION DU SILICIUM A PARTIR DES COMPOSES SiCl_4 et SiHCl_3 -

Les réactions du tétrachlorure de silicium et du silicichloroforme en atmosphère réductrice ou neutre, aux températures voisines de $1\ 000^\circ\text{C}$, ont donné lieu à plusieurs travaux dont nous résumons les résultats.

1) Réduction de SiCl_4 par H_2

On admet généralement que le processus de réduction de SiCl_4 par l'hydrogène peut se traduire par les trois réactions:



et que la formation de silicium par la réaction (3) nécessite une forte concentration d'hydrogène.

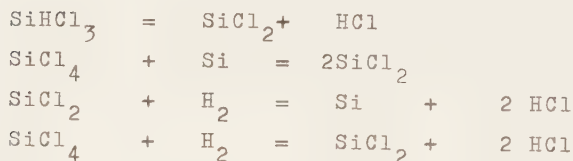
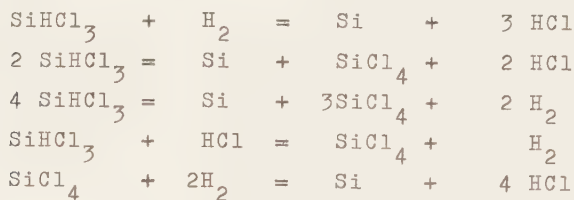
L'importance de la pression partielle du sous-chlorure SiCl_2 dans la phase gazeuse, est mise en évidence lors des formations de dépôts de silicium épitaxiaux (60). En effet, selon la température et la concentration en SiCl_4 , la phase gazeuse peut alors déposer du silicium ou attaquer le support suivant la réaction: $\text{SiCl}_4 + \text{Si} = 2 \text{SiCl}_2$.

W. STEINMAIER (61) a publié une étude thermodynamique du rendement du dépôt de silicium en tenant compte de la possibilité de formation de SiCl_2 .

2) Réactions du silicichloroforme

WOLF et TEICHMAN(62) ont publié les premiers résultats d'une série de recherches entreprises sur les réactions du silicichloroforme.

La phase gazeuse peut donner lieu aux réactions suivantes, dont trois sont indépendantes:



Toutefois, ces auteurs calculent le rendement en silicium, en négligeant la formation de SiCl_2 . Ils donnent, par ailleurs, un modèle qualitatif des réactions qui interviennent aux différentes températures et pour diverses compositions de la phase gazeuse.

- SiHCl_3 dilué dans un gaz inerte.

Entre 800 et 900°C, le processus de décomposition peut être représenté par la réaction:



Cette interprétation est en accord avec les résultats de RUFF et ALBERT (63) et de YAGIHASHI(30). Ce dernier observe, de plus,

que le rendement de formation du silicium passe par un maximum entre 900 et 1 000°C et décroît ensuite assez rapidement.

Quand la température augmente, on doit, en effet, tenir compte de la formation de SiCl_2 et la réaction:



devient de plus en plus importante.

Aux températures élevées, la décomposition du silicichloroforme ne donnera lieu qu'à un dépôt très faible ou même nul de silicium.

- Réduction de SiHCl_3 par l'hydrogène.

Avec un très fort excès d'hydrogène ($\frac{\text{H}_2}{\text{SiHCl}_3} = 40 \text{ à } 50$), la teneur en SiCl_4 est très faible aux températures supérieures à 1 000°C.

Le processus de réduction est essentiellement:



A plus basse température, la teneur en SiCl_4 n'est plus négligeable; par contre, la forte concentration en hydrogène n'est pas favorable à la formation de SiCl_2 .

A des concentrations en H_2 inférieures, la phase gazeuse doit toujours contenir les composés suivants: SiHCl_3 , SiCl_4 , SiCl_2 , H_2 et HCl , et le rendement à l'équilibre de la formation de silicium ne peut être calculé qu'à partir d'un système de trois équations à trois inconnues traduisant les équilibres de trois réactions indépendantes.

Au point de vue thermodynamique, ce calcul est nécessaire pour préciser la réduction du tétrachlorure de silicium, puisque les mêmes composés peuvent alors se former dans la phase gazeuse,

à la température de réaction.

D'ailleurs, THEUERER (60), effectuant des dépôts épitaxiaux à 1 200°C, observe la formation de silicichloroforme avec un rendement de 20% pour un rendement en Si de 10%.

3) Etude thermodynamique du système Si - Cl - H.

Très récemment, LEVER (64) a publié une méthode de détermination des équilibres du système Si-Cl-H, qui tient compte des possibilités de formation des trois chlorosilanes, du silane SiH_4 et des sous chlorures: SiCl et SiCl_2 .

L'étude thermodynamique n'implique pas une définition préalable du composé de silicium initial et peut être fondée sur les paramètres suivants: rapports $\frac{\text{Cl}}{\text{H}}$ et $\frac{\text{Si}}{\text{Cl}}$ dans la phase gazeuse, pression totale et température du système.

Les calculs sont évidemment assez lourds et justifient l'utilisation d'un ordinateur. L'auteur donne un certain nombre de résultats intéressants, mais qui ne s'appliquent qu'aux conditions généralement utilisées pour la formation de dépôts épitaxiaux.

INTERPRETATION DES ESSAIS DE SILICIURATION

Les connaissances sur les processus de formation de silicium libre orienteront utilement la discussion des cinétiques de siliciuration, mais nos interprétations resteront qualitatives. En effet, ces données ne nous permettent pas de définir directement les compositions à l'équilibre des différentes phases gazeuses utilisées et les rendements en silicium. Nous aurions pu adapter à cette étude, la méthode préconisée par LEVER (64), mais l'intérêt des connaissances dont nous aurions

alors, disposé, ne semblait pas justifier l'exécution d'un programme de calcul aussi important.

En effet, on peut douter que nos conditions opératoires soient compatibles avec l'établissement d'un équilibre.

Nous notons que, dans la formation de dépôts épitaxiaux, certains auteurs admettent, tout de même, l'existence d'une zone d'équilibre à la surface du support, mais l'accord entre leurs résultats et les interprétations thermodynamiques reste toujours assez médiocre.

De plus, comme nous allons le voir, le silicium peut parfois se déposer ailleurs que sur les échantillons de poudres; il en résulte une modification de la composition de la phase gazeuse qui exclut toute interprétation quantitative.

Enfin, nos résultats semblent montrer que la cinétique de certaines réactions joue un rôle prépondérant dans le processus global de siliciuration.

Nous pouvons, néanmoins, en tirer certaines conclusions utiles à la précision des mécanismes de siliciuration et à la connaissance des réactions des phases gazeuses.

Réactions du silicichloroforme en atmosphère inerte.

Les cinétiques des formations de silicium, libre sur le disiliciure et combiné à l'état de MoSi_2 par siliciuration de Mo_5Si_3 , présentent des différences intéressantes.

Les rendements en silicium, plus élevés dans le cas de la siliciuration, varient tout de même, de façon comparable jusqu'à une température de 980°C . Ensuite, celui de la formation de silicium libre décroît progressivement, ce qui est conforme aux observations de YAGIHASHI(30).

Le processus de dépôt peut donc s'interpréter par la

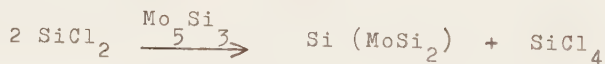
compétition des deux réactions :



L'importance de la seconde croît avec la température et ne donne pas lieu à la formation de silicium.

Le matériel utilisé ne nous permettait pas de dépasser 110°C, mais, à cette température, on observe déjà une faible attaque du disiliciure qui montre bien l'existence du sous chlorure SiCl_2 dans la phase gazeuse.

Au contraire, le rendement relatif à la siliciuration de Mo_5Si_3 augmente rapidement, aux températures supérieures à 980°C. Comme la pression partielle de SiCl_2 doit alors croître dans la phase gazeuse, on peut ainsi confirmer l'importance du processus de chimisorption précédemment observé:



Siliciuration par les mélanges (SiHCl_3 et SiCl_4) - H_2

Les variations, en fonction de la température, des rendements en silicium des réactions des différentes phases gazeuses, font apparaître plusieurs phénomènes que nous discuterons successivement.

On constate, tout d'abord, que l'hydrogène, nécessaire à la réaction du tétrachlorure de silicium, favorise la siliciuration par le silicichloroforme; celle-ci est alors beaucoup plus importante qu'en atmosphère inerte; de plus, le rendement croît nettement quand on augmente la concentration en hydrogène. Ces conditions sont favorables à la réduction de SiCl_2 ; il est

difficile, de ce fait, d'admettre que la dismutation de ce chlorure reste le seul processus de chimisorption du silicium sur le molybdène ou sur les siliciures inférieurs.

Par ailleurs, on observe des différences importantes entre les réactivités et les températures de début de réaction des phases (I) et (II) de même teneur en silicium; le silicichloroforme est plus réactif que le tétrachlorure de silicium et les débuts de leurs réactions sont décalés de plus de 100°C. La phase gazeuse (I) est donc très pauvre en SiHCl_3 et en SiCl_2 , au dessous de 800°C; elle ne doit pas avoir, alors, sa composition d'équilibre.

En effet, d'après les propriétés thermodynamiques du système Si-Cl-H, les concentrations des différents chlorures et chlorosilanes devraient être définies par les seuls paramètres: $\frac{\text{Cl}}{\text{H}}$, température et pression totale. Le rapport $\frac{\text{Cl}}{\text{H}}$ passe de 6.10^{-2} dans la phase $\text{SiHCl}_3\text{-H}_2$ (I) à 8.10^{-2} dans la phase $\text{SiCl}_4\text{-H}_2$ (II); la pression partielle de SiCl_2 devrait augmenter dans le même sens, au détriment de celles des composés hydrogénés: le rendement d'un processus de siliciuration fondé sur la dismutation du sous chlorure en serait amélioré. De plus, les températures de réaction pourraient être assez voisines.

Il faut, sans doute, tenir compte des cinétiques de formation de certains constituants du système et, en particulier, de celles des réactions:



qui doivent être lentes au dessous de 800°C.

D'autre part, au cours des essais d'homogénéisation des

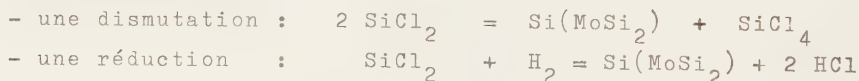
mélanges (Mo - 2 Si) dans un flux de composition $\text{SiCl}_4/\text{H}_2 = 1/25$, nous avons observé un dépôt de silicium à partir de la phase gazeuse, à des températures où celle-ci ne réagit pas sur le siliciure Mo_5Si_3 . La courbe V représente les variations, déterminées à partir des quatre valeurs expérimentales, des rendements de dépôt en fonction de la température.

Son allure est très voisine de celles des portions initiales des courbes I et II, mais le début de la réaction du mélange (I) se situe à température nettement plus basse, en présence de silicium.

Le tétrachlorure réagit, dès 700°C , avec le silicium, pour former le sous-chlorure SiCl_2 qui se dismute ensuite sur le molybdène, mais ce processus n'implique aucune consommation de SiCl_4 .

L'apport de silicium par la phase gazeuse ne peut donc s'expliquer que par une réduction par l'hydrogène d'un autre composé chloré.

On peut alors interpréter la chimisorption du silicium à la surface des grains de molybdène par une double réaction du sous chlorure:



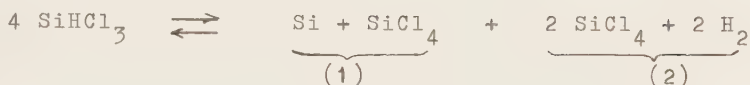
Ce mécanisme pourrait expliquer qualitativement les cinétiques des siliciurations par les différentes phases gazeuses utilisées.

En effet, la réduction par l'hydrogène du tétrachlorure en SiCl_2 ne paraît être possible qu'à température supérieure à 800°C . Par contre, la décomposition thermique du silicichloroforme donne lieu à la formation du système $\text{Si-SiCl}_4\text{-H}_2$ qui s'est avéré favorable au dépôt de silicium à basse température.

La réaction généralement admise:



peut s'écrire:



SiCl_2 pourrait être formé à partir du système (1), dès 700°C.; le système (2) ne deviendrait réactif qu'à température supérieure à 800°C.

En atmosphère inerte, le processus de chimisorption serait fondé, uniquement, sur la dismutation du sous chlorure; une forte concentration d'hydrogène favoriserait la réduction de ce composé.

On observe, enfin, à température supérieure à 960°C, un ralentissement des siliciurations par les phases gazeuses II et III, qui se traduit par des variations anormales du rendement.

On note que ce phénomène coïncide avec l'apparition de silicium cristallisé sur les parois du réacteur. Ce dépôt, provoquant un appauvrissement en silicium de la phase gazeuse, peut expliquer la diminution de l'apport sur les échantillons.

La formation de silicium dans le réacteur est beaucoup plus importante à partir de la phase II ($\text{SiHCl}_3/\text{H}_2 = 1/25$) que pour le mélange III, riche en SiHCl_3 ($\text{SiHCl}_3/\text{H}_2 = 1/8$). Dans ce dernier cas, elle est insuffisante pour s'opposer totalement à la croissance normale du rendement de siliciuration avec la température.

Cette interprétation est confirmée par les variations des rendements en silicium des réactions des mêmes phases gazeuses

sur des échantillons de disiliciure.

La réduction du silicichloroforme ne devient appréciable qu'à température supérieure à 960°C. Son rendement dans les mélanges III reste faible et sa vitesse de croissance diminue rapidement entre 1 000 et 1 050°C.

La formation de silicium libre est nettement plus importante à partir du mélange II mais paraît ,elle aussi, tendre vers une limite au dessus de 1 100°C. Ce phénomène nous amène à penser que la courbe II doit être semblable à la courbe III et, qu'à température plus élevée, elle doit présenter un minimum suivi d'un nouvel accroissement.

Nous noterons que la réduction du tétrachlorure de silicium sur les échantillons de disiliciure, bien que toujours assez faible, n'est plus négligeable à température supérieure à 1 000°C et qu'un phénomène comparable au précédent peut expliquer le ralentissement de croissance du rendement entre 1 000 et 1 050°C.

RESUME ET CONCLUSION

Nous avons étudié différents procédés de siliciuration du molybdène pulvérulent, qui peuvent être intégrés, selon la terminologie généralement admise, dans deux techniques classiques:

- réaction de poudres, entre molybdène et silicium,
- siliciuration en phase gazeuse.

Nous avons montré, toutefois, que ces deux types de réactions, apparemment différents, correspondent à des processus élémentaires semblables qui, ainsi, ont été précisés par les études successives.

Les essais de réaction de poudres mettent en évidence l'influence de certains modes opératoires sur la pureté du disiliciure formé.

Les effets observés:

- oxydation partielle,
- appauvrissement en silicium,
- homogénéisation incomplète, impliquant une teneur non négligeable en siliciures inférieurs,

ont des répercussions importantes sur les propriétés du produit. La préparation des mélanges traités, l'atmosphère de réaction, et les conditions de frittage doivent être, de ce fait, rigoureusement contrôlées.

Ces différents facteurs peuvent aussi modifier la cinétique de siliciuration; notre étude apporte, sur ce point, des précisions qui permettent d'expliquer les divergences des résultats antérieurs.

Les essais d'homogénéisation en enceinte isotherme, préalablement

dégazée, ont montré qu'une pression résiduelle oxydante peut déterminer un régime de transport du silicium sur les grains de molybdène, par l'intermédiaire du monoxyde SiO.

Ce phénomène qui n'avait jamais été signalé, à notre connaissance, peut occasionner une activation très importante de la siliciuration.

Par ailleurs, différentes observations amènent à penser que la réaction pure Mo-Si implique, aux températures étudiées, un processus Mo solide - Si vapeur.

Les réactions métal-gaz sont donc prépondérantes dans la siliciuration; il convenait de préciser leurs mécanismes.

Les conditions opératoires suivantes ont été utilisées:

- homogénéisation de mélanges déterminés de molybdène et de silicium, en présence d'un réactif établissant le transport du silicium en phase gazeuse,
- siliciuration du molybdène par un flux contrôlé, susceptible de déposer du silicium sur l'échantillon.

Nos essais ont porté successivement sur les systèmes:

$(\text{Mo-Si})\text{SiCl}_4$, $(\text{Mo-Si})(\text{SiCl}_4-\text{Ar})$, $(\text{Mo-Si})(\text{SiCl}_4-\text{H}_2)$, $\text{Mo}(\text{SiCl}_4-\text{H}_2)$.

Leurs résultats respectifs sont cohérents et permettent de préciser les phénomènes impliqués.

Dans les cas étudiés, la vitesse d'apport est toujours trop faible pour donner lieu à une formation immédiate de disiliciure.

La siliciuration de chaque grain de molybdène comprend alors deux phases successives:

La première est relative à la formation de siliciures inférieurs.

La réaction implique rapidement une compétition entre la

vitesse de chimisorption et la vitesse d'absorption du silicium par la couche de Mo_5Si_3 formée;

Quand la seconde devient limitative, l'interface Mo_5Si_3 -gaz s'enrichit en silicium jusqu'à l'apparition d'une couche monomoléculaire de MoSi_2 .

La cinétique de siliciuration par un flux ($\text{SiCl}_4\text{-H}_2$) est peu sensible à l'avancement de ce processus superficiel: il semblerait donc que les vitesses de chimisorption sur surfaces libres de Mo_5Si_3 et de MoSi_2 soient voisines. Dans certains cas de réactions de poudres activées à très basse température, nous n'avons pas décelé la formation de siliciures inférieurs, mais l'apparition du disiliciure nécessitait toujours une "période de latence" liée à l'apport du silicium en phase gazeuse.

La deuxième phase se traduit par la croissance de la couche de disiliciure.

L'absorption du silicium par cette couche est toujours très rapide et la cinétique de siliciuration ne dépend que de la vitesse d'arrivée sur les grains, des molécules actives de la phase gazeuse.

La couche intermédiaire est alors déterminée par un équilibre entre sa formation à partir du métal et sa transformation en la couche externe.

Les cinétiques des deux phases de siliciuration sont représentatives de la chimisorption du silicium; elles apportent ainsi des précisions intéressantes sur les réactions des différentes phases gazeuses utilisées.

Le mécanisme réactionnel établi sur molybdène pulvérulent, est applicable aux siliciurations en phase gazeuse du métal massif effectuées avec un apport très lent de silicium; il permet l'interprétation de techniques décrites dans la littérature (65a,b).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1)- H.MOISSAN " Le four électrique" (1897)
- (2)- H.MOISSAN C.R. 120 , 1320 (1895)
- (3)- E.DEFACQZ C.R. 144, 1424 (1907)
- (4)- K.SEDLATSCHKEK,H.J.STADLER Pulverber.f.Pulvermetall,2,39
(1961)
- (5)- E.VIGOUROUX C.R. 129, 1238 (1899)
- (6)- O.HÖNIGSCHMIDT Monatsh.28 , 1017 (1907)
- (7)- Ch.BÜCKLE et H.BÜCKLE "Reactivity of Solids"
ELSEVIER Publ.Co.(1961) p.602
- (8)- W.H.ZACHARIASEN Z.phys.Chem.128 , 39 (1927)
- (9)- L.BREWER, A.W.SEARCY,D.H.TEMPLETON J.Am.Céram.Soc.33,291
(1950)
- (10)- Climax Molybdénium Co "Arc.cast.Molybdénium Alloys"
First Annual Report (1950)
Second Annual Report(1951)
- (11)- R.KIEFFER,E.CERWENKA Z.Metallkunde 43, 101 (1952)
- (12)- M.HANSEN "Constitution of binary Alloys"
Mc GRAW HILL BOOK Co (1958) p.973
- (13)- G.B.CHERNIAK 65th Annual Meeting of the American Ceramic
Society - Pittsburg-Penna,avril-mai 1963.
- (14)- H.NOWOTNY,R.KIEFFER Monatsh.Chem.83, 1248 (1952)
- (15)- S.AMBERG Monatsh. Chem.91, 412 (1960)
- (16)- D.H.TEMPLETON,C.H.DAUBEN Acta Cryst.3 , 261 (1950)
- (17)- H.NOWOTNY,E.PARTHE,R.KIEFFER Monatsh .Chem.85,225 (1954)
- (18)- B.ARONSSON Acta Chem.Scand.9,1107 (1955)
- (19)- C.H.DAUBEN,D.H.TEMPLETON J.Phys.Chem.60 ,443 (1956)
- (20)- E.PARTHE,H.NOWOTNY Monatsh.Chem.86 ,182 (1955)
- (21)- H.NOWOTNY,B.LUX,H.KUDIELKA Monatsh.Chem.87,462 (1956)
- (22)- W.OBROWSKI J.Inst.Métals 89 , 79 (1960-61)
- (23)- E.HOHMANN et H.BOMMER Z.anorg.Chem.248,383 (1941)
- (24)- A.V.TSEPLYAEVA,Yu.A.PRISELKOV C.A. 55 ,25400C (1961)
- (25)- E.G.KING,A.U.CHRISTENSEN jr. J.Phys.Chem.62,499 (1958)

- (26)- D.A.ROBINS, J.JENKINS Acta Mét.3 , 598 (1958)
- (27)- L.BREWER, O.KRIKORIAN UCRL-2544 Univ.of California,
Berkeley
J.Electrochem.Soc.103, n°1, 38(1956)
- (28)- A.W.SEARCHY J.Amer.Céram.Soc.40, 431 (1957)
- (29)- A.W.SEARCHY, A.C.THARP J.Phys.Chem.64 , 1539 (1960)
- (30)- T.YAGIHASHI, T.KUROSAWA J.Ming.metallurg.Inst.Jap.79, n°1
18, (1963)
- (31)- E.FITZER Berg.u.Huttenmännische Monatshefte 97, n°5, 81
(1952)
- (32)- T.P.HOAR, E.A.G.CROOM The Australian Engineer (1950) 56
- (33)- M.DISEN, Y.HÜTTIG Planseeber Pulvermetal 1 , 10 (1956)
- (34)- T.Ya.KOSOLAPOVA, E.E.KOTLYAR Zhur.Neorg.Khim.3, 1241 (1958)
- (35)- T.Ya.KOSOLAPOVA, L.N.KUGAI C.A.56 , 8005 g (1962)
- (36)- H.S.BOOTH, W.D.STILLWELL J.Am.Chem.Soc.56, 1529 (1934)
- (37)- A.G.TAYLOR, G.WALDEN J.Am.Chem. Soc. 66 , 843 (1944)
- (38)- F.C.WHITMORE, E.W.PIETRUSZA, L.H.SOMMER J.Am.Chem.Soc.69
2108 (1947)
- (39)- W.A.MAXWELL NACA Research Memorandum RME 9601-6 oct.1949
- (40)- R.A.LONG NACA Research Memorandum RME 50 F 22-24 août 1950
- (41)- E.A.BEIDLER, I.E.CAMPBELL U.S.Patent 2.665.474-12 janv.1954
- (42)- K.IWASE, K.OGAWA, S.FUJISHIRO Nippon Kizoku Gakkaishi , 20
371, (1956)
- (43)- BROKHIN, ZOLOTAREV, BARANOV, Tsvetnye Metally 31, n°9, 61 (1958)
- (44)- V.SAMSONOV, M.S.KOVAL'CHENKO Zhur.Neorg.Khim 4 , n°12,
2759 (1959)
- (45)- H.FORESTIER C.R.216, 562 (1943)
227, 123 (1948)
229, 47, 197 (1949)
230, 2288 (1950)
- (46)- N.L.PARR "Special Ceramics" Proc.Symp.Ceramic Research
Association -
Ed.P.POPPER HEYWOOD Co Ltd (1960) p.102-135
- (47)- H.SCHÄFER, K.D.DOHMANN Z.anorg.Chem.299, 197 (1959)
- (48)- H.C.HAMAKER, H.BRUINING, A.H.W.ATEN jr.Philips Research
Repts. 2, 171, (1947)

- (49)- H.F.RAMSTAD, F.D.RICHARDSON Trans.AIME 221, 1021 (1961)
- (50)-a/ E.FITZER Austrian Patent 187513 (1953)
 b/ C.P.KEMPTER, C.ALVAREZ-TOSTADO, U.S.P.2,840,489-
 24 juin 1958
- (51)- K.WIELAND, M.HEISE Angew.Chem.63, 438 (1951)
- (52)- H.SCHÄFER Z.anorg.Chem.274, 250 (1953)
- (53)- R.R.MONCHAMP, W.J.McALEER, P.I.POLLAK J.Electrochem.Soc.111
 879 (1964)
- (54)-a/ I.E.CAMPBELL, C.F.POWELL, D.H.NOWICKI J.Electrochem.Soc.
96, 5,318 (1949)
 b/ I.E.CAMPBELL, C.F.POWELL, B.W.GONSER "Vapor Plating"
 J.Wiley and Sons (1955)
- (55)- E.BEIDLER, C.F.POWELL, I.E.CAMPBELL J.Electrochem.Soc.98
 21, (1951)
- (56)- E.FITZER Symp.du I Plansee Seminar De re Metallica
 Reutte 1952, ed.Springer Wien 1953, p.244
- (57)- H.SOMENO, T.AOKI Nippon Kinzoku Gakkaishi 21, 579 (1957)
- (58)- H.SCHÄFER Z.anorg.Chem.274, 265 (1953)
- (59)- P.BARRET, L.BONNETAIN Bull.Soc.Chim.(1961)1, 576
- (60)- H.C.THUEURER J.Electrochem.Soc.108, 649 (1961)
- (61)- W.STEINMAIER Philips Res.Repts 18, 75 (1963)
- (62)- E.WOLF, R.TEICHMAN Z.Chem.2, 343 (1962)
- (63)- O.RUFF, K.ALBERT Ber.dtsch.Chem.Ges.38, 2222 (1905)
- (64)- R.F.LEVER IBM J.of research an development 8, n°4, 460
 (1964)
- (65)-a/ L.F.VERKHOROBIN, V.Ye.IVANOV. Fiz.Metal i Metalloved
13, 77 (1962)
 b/ V.Ye.IVANOV, A.I.SOMOV, V.G.JAROVOI
 Zh.Prikl.Khim 1962, 35 (1960)

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

1ère PARTIE - ETUDE PRELIMINAIRE

Chap. I	- Système molybdène-silicium	12
II	- Propriétés thermodynamiques des corps étudiés Prévisions relatives aux réactions de siliciuration.	20
III	- Réactivité en solution des siliciures de molybdène	27
IV	- Méthodes d'analyse chimique	30
V	- Produits de départ-Préparation du silicichloroforme	35

2ème PARTIE - REACTIONS ENTRE MOLYBDENE ET SILICIUM PULVERULENTS

Introduction		42
Chap. I	- Formation du disiliciure sous argon	51
II	- Formation du disiliciure sous vide	66
III	- Réactions activées par transport du silicium en phase gazeuse	89

3ème PARTIE - SILICIURATION PAR FLUX GAZEUX

Introduction		110
Chap. I	- Technique opératoire	114
II	- Mécanisme de siliciuration	118
III	- Réactions d'apport du silicium par des chlorosilanes	138

RESUME ET CONCLUSION 152

BIBLIOGRAPHIE

Vu et Approuvé

NANCY, le 9 FEV 1965

Le Doyen de la Faculté
des Sciences de NANCY

J.AUBRY

Vu et Permis d'imprimer

NANCY, le 12 FEV 1965

Le Recteur

Président du Conseil
de l'Université,

P.IMBS

Cet exemplaire est imprimé
à des fins particulières et ne
peut en aucun cas être vendu.

Achevé d'imprimer le 20 février 1965
à l'Atelier de Documentation Universitaire
3, Rue Sellier, 3 NANCY

Dépot légal N° 79. E.N.S.I.C. Editeur
1er trimestre 1965

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

LES MESURES DE CONDUCTIVITE EN TANT QUE METHODE D'ETUDE
DES OXYDES.

